



**Patrícia Rodrigues da  
Silva**

**Influência da composição da membrana polimérica  
na sensibilidade dos sensores de massa**



**Patrícia Rodrigues da  
Silva**

**Influência da composição da membrana polimérica  
na sensibilidade dos sensores de massa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Teresa S. R. Gomes, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro  
POCTI/QUI748832/2002

## **o júri**

presidente

Professor Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira  
professor associado da Universidade de Aveiro

orientador

Professora Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes  
professora associada da Universidade de Aveiro

convidado

Professora Doutora Maria Ermelinda da Silva Eusébio  
professora auxiliar da Universidade de Coimbra

## **agradecimentos**

Gostaria de agradecer à professora Maria Teresa Gomes pela oportunidade de execução deste trabalho mas sobretudo pela disponibilidade mostrada ao longo da sua realização.

À professora Maria Ermelinda pela ajuda na análise por DSC. Sem a sua disponibilidade o estudo calorimétrico não teria sido possível.

Ao técnico superior António José Fernandes, do Departamento de Física, pela utilização do microscópio óptico, sempre com a sua incontornável simpatia e sobretudo paciência.

À Marta, por todo o seu apoio no início deste trabalho, dando-me a conhecer os pormenores da utilização da QCM em líquidos, e por se mostrar sempre disposta a ajudar.

Ao Daniel, pelos ensinamentos preciosos na construção de osciladores e pela ajuda na resolução de problemas electrónicos mas sobretudo pelo incentivo e companheirismo dentro e fora do laboratório.

Ao professor João Oliveira, que proporcionou os momentos mais engraçados no laboratório e que muita "bibliografia" disponibilizou. Igualmente obrigado pelos conselhos e pela sinceridade depositada em todas as questões que lhe coloquei.

À doutora Teresa Caldeira, pela sua simpatia e por sempre ter sido muito prestável.

Como sei que há-de sempre ficar alguém esquecido nestas linhas, agradeço a todos quantos me apoiaram, directa ou indirectamente, tanto no laboratório como fora dele, sejam familiares, amigos ou professores.

**palavras-chave**

sensores acústicos, metais, microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo, membranas selectivas.

**resumo**

A microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo (QCM) é um dispositivo simples, compacto e barato, que já demonstrou poder ser utilizado na análise de metais, tão importantes do ponto de vista ambiental e da saúde humana. Como a sensibilidade e selectividade da QCM é determinada pelo revestimento a sua selecção reveste-se da maior importância.

A aplicação de membranas líquidas selectivas a iões, comuns aos eléctrodos vulgarmente utilizados, apresenta-se actualmente como uma boa opção de revestimento. Assim, este trabalho surge como uma revisão sobre a QCM e da sua caracterização, assim como um estudo da influência da composição da membrana polimérica na sua sensibilidade e selectividade a alguns metais.

As membranas líquidas usadas nos sensores de massa baseavam-se em PVC dissolvido em THF e incorporavam aditivos como plastificantes, ionóforos e um sal lipofílico, que levaram a melhorias ao nível da sensibilidade e selectividade.

A caracterização dos cristais piezoelétricos revestidos com as membranas poliméricas foi feita utilizando um analisador de impedâncias. A sensibilidade dos cristais revestidos com membranas de diferentes composições foi avaliada e foram avançadas algumas explicações para a mesma, a partir dos parâmetros eléctricos dos cristais revestidos, e das temperaturas de transição vítrea das membranas.

**keywords**

acoustic sensors, metals, piezoelectric quartz crystal microbalance, selective membranes.

**abstract**

The Quartz Crystal Microbalance, QCM, is a simple, compact and inexpensive device which presents itself as a good choice for metal analysis. As sensitivity and selectivity are determined by the coating, its selection has a huge importance.

The application of ion selective liquid membranes, common to the ion selective electrodes usually used, can be a good coating option. Thus, this work appears as a revision on the QCM and its characterization, as well as a study of the influence of the composition of the polymeric membrane in its sensitivity and selectivity to some metals.

The liquid membranes previously used in mass sensors were composed of PVC dissolved in THF, and incorporated additives such as plasticizers, ionophores and a lipophylic salt, to improve the membranes' sensitivity and selectivity.

The characterization of piezoelectric crystals coated with polymeric membranes was performed with a network analyser. The sensitivity of crystals coated with membranes with several compositions was evaluated and correlated with the electric parameters of the coated crystals and the glass transition temperature of membranes.

## **NOMENCLATURA**





A: área da superfície activa  
 B: susceptância  
 C: capacidade  
 $d_{ij}$ : constante piezoelétrica  
 DOS: Bis(2-etilhexil)sebacato  
 E: campo eléctrico  
 f: frequência  
 $f_{\text{máx}}$ : frequência à impedância máxima  
 $f_{\text{min}}$ : frequência à impedância mínima  
 $f_s$ : frequência de ressonância em série  
 $f_p$ : frequência de ressonância em paralelo  
 G: conductância  
 KTpCIPB: Tetraquis(4-clorofenil)borato de potássio  
 L: indutância  
 m: massa  
 NPOE: 2-Nitrofeniloctiléter  
 ppm: partes por milhão (mg/L)  
 PVC: policloreto de vinilo  
 Q: factor de qualidade eléctrico  
 QCM: Microbalança de Cristal Piezoeléctrico  
 R: resistência  
 RPM: rotações por minuto  
 $T_g$ : temperatura de transição vítrea  
 THF: tetrahidrofurano  
 X: reactância  
 Y: admitância  
 Z: impedância  
 $\eta$ : viscosidade  
 $\mu$ : módulo de cisalhamento  
 $\theta$ : fase  
 $\rho$ : densidade  
 $\Delta f$ : variação da frequência



## ÍNDICE



<b>RESUMO.....</b>	<b>5</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE.....</b>	<b>XI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XVII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MICROBALANÇA DE CRISTAIS PIEZOELÉTRICOS.....</b>	<b>4</b>
2.1. Efeito piezoelétrico .....	6
2.1.1. Introdução .....	6
2.1.2. Conceitos fundamentais .....	7
2.2. Cristais piezoelétricos .....	8
2.2.1. Introdução .....	8
2.2.2. O quartzo como material piezoelétrico.....	9
2.2.2.1. Tipos de corte .....	10
2.2.2.2. Tipos de oscilações provocadas por um cristal de quartzo .....	11
2.2.3. Aplicações.....	12
2.3. Métodos para caracterizar o cristal de quartzo.....	12
2.3.1. Circuito eléctrico equivalente .....	13
2.3.1.1. Frequências características .....	15
2.3.1.2. Equações dos componentes eléctricos.....	18
2.4. Esquema de uma microbalança.....	19
2.4.1. Conceitos fundamentais.....	19
2.4.2. Sensibilidade à massa.....	22
2.4.3. Revestimento do cristal.....	22
2.4.4. QCM em líquidos: trabalhos pioneiros.....	23
2.4.5. Aplicações actuais da QCM.....	24
2.5. Referências bibliográficas.....	25
<b>3. PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS SELECTIVAS DE IÕES .....</b>	<b>28</b>
3.1. Membranas Selectivas .....	30

3.1.1. Mecanismo de resposta.....	30
3.1.2. Selectividade .....	31
3.1.2.1. Constituição das membranas .....	31
A matriz polimérica .....	31
O plastificante.....	33
Ionóforo .....	36
Sal lipofílico .....	36
3.1.2.2. Concentrações dos componentes na membrana.....	37
3.2. Aplicação de membranas em microbalanças.....	38
3.3. Referências bibliográficas.....	39
 <b>4. TRANSIÇÃO VÍTREA .....</b>	<b>40</b>
4.1. Conceitos fundamentais .....	42
4.2. Efeito da temperatura nas propriedades de polímeros .....	43
4.3. Transição vítrea e membranas selectivas.....	43
4.4. Considerações finais.....	44
4.5. Referências bibliográficas.....	44
 <b>5. CALORIMETRIA DE VARRIMENTO DIFERENCIAL .....</b>	<b>46</b>
5.1. Conceitos fundamentais da DSC.....	49
5.1.1. Definição .....	49
5.1.2. Princípio de funcionamento .....	49
5.1.3. Aplicações.....	52
5.2. Amostras e condições de operação .....	53
5.3. DSC: Factores que perturbam a medição da $T_g$ .....	53
5.4. Vantagens e Inconvenientes .....	54
5.5. Considerações finais.....	54
5.6. Referências bibliográficas.....	55
 <b>6. INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>56</b>
6.1. Reagentes .....	58
6.2. Preparação dos cristais.....	59
6.2.1. Lavagem dos cristais .....	59

6.2.2. Preparação das membranas.....	59
6.2.3. Revestimento dos cristais.....	59
6.3. Descrição das aparelhagens e metodologias.....	60
6.3.1. Microbalança de Cristais Piezoelétricos .....	60
6.3.2. Analisador de Impedâncias .....	62
6.3.3. Calorimetria de varrimento diferencial.....	62
6.4. Microscópio Óptico .....	63
6.5. Referências Bibliográficas.....	63
 <b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>64</b>
7.1 Introdução .....	66
7.2 A quantidade de revestimento .....	66
7.3 Adição de plastificante ao polímero .....	68
7.4 O peso molecular do polímero.....	74
7.5 O tipo de plastificante: DOS vs NPOE .....	83
7.6 A inclusão do ionóforo.....	90
7.7 O sal lipofílico KTpCIPB .....	91
7.8 Conclusões .....	98
7.9 Referências Bibliográficas.....	99
 <b>8. CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS PARA O FUTURO .....</b>	<b>102</b>





## **ÍNDICE DE FIGURAS**



<b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MICROBALANÇA DE CRISTAIS PIEZOELÉTRICOS.....</b>	<b>4</b>
<b>Figura 2.1</b> Efeito piezoelétrico directo e inverso .....	8
<b>Figura 2.2</b> Eixos de referência e zonas de corte de um cristal de quartzo .....	10
<b>Figura 2.3</b> Lâminas de cristal de quartzo: ângulos de corte AT e BT .....	11
<b>Figura 2.4</b> Esquema de um cristal, mostrando o nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento .....	12
<b>Figura 2.5</b> Circuito equivalente de um cristal .....	14
<b>Figura 2.6</b> Modelo completo para o circuito equivalente .....	14
<b>Figura 2.7</b> Circuito eléctrico equivalente com as respectivas impedâncias.....	15
<b>Figura 2.8</b> Gráfico do módulo da impedância e do ângulo de fase em função da frequência.....	16
<b>Figura 2.9</b> Representação esquemática do cristal de quartzo com eléctrodos de ouro.....	19
<b>Figura 2.10</b> Representação da variação da frequência de um cristal de quartzo em função do tempo, por adição de um analito .....	20
<b>3. PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS SELECTIVAS DE IÕES .....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 3.1</b> Peso molecular de polímeros .....	33
<b>Figura 3.2</b> (a) Interação dipolo-dipolo entre cadeias de PVC não plastificadas; (b) mecanismo de plastificação do PVC segundo Doolittle .....	34
<b>Figura 3.3</b> Estrutura dos plastificantes: (a) DOS; (b) <i>o</i> -NPOE .....	16
<b>4. TRANSIÇÃO VÍTREA .....</b>	<b>40</b>
<b>5. CALORIMETRIA DE VARRIMENTO DIFERENCIAL.....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 5.1</b> Esquema do aparelho de DSC.....	49
<b>Figura 5.2</b> Tipos de DSC .....	50
<b>Figura 5.3</b> Esquema de um resultado de uma DSC.....	51
<b>Figura 5.4</b> Curva de DSC: análise da $T_g$ .....	52
<b>6. INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 6.1</b> Estrutura dos ionóforos: (a) ionóforo V para $Ca^{2+}$ ; (b) ionóforo VI para $Na^+$ .....	58
<b>Figura 6.2</b> Montagem experimental .....	60

<b>Figura 6.3</b> Esquema de uma célula utilizada para cristais piezoelétricos em meio líquido .....	61
<b>Figura 6.4</b> Analisador de redes/impedâncias.....	60
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 7.1</b> Diferentes quantidades de revestimento para uma mesma membrana (34,5% PVC, 62,1% NPOE e 3,4% ionóforo).....	67
<b>Figura 7.2</b> Sinais ao $\text{Ca}^{2+}$ para duas membranas com 34,5% PVC, 62,1% NPOE e 3,4% ionóforo e com quantidades de revestimento diferentes.....	68
<b>Figura 7.3</b> Fotografias ao microscópio de membranas selectivas a sódio: (a) sem inclusão de plastificante; (b) com adição de DOS .....	69
<b>Figura 7.4</b> Estudo da inclusão do plastificante: comparação de rectas de calibração .....	70
<b>Figura 7.5</b> Comparação de sinais de duas membranas: uma preparada sem plastificante e a outra com DOS.....	70
<b>Figura 7.6</b> Gráficos da impedância e da fase para o cristal limpo e revestido com uma membrana sem plastificante (a) e com uma membrana plastificada com DOS (b) .....	72
<b>Figura 7.7</b> Termogramas obtidos no aquecimento para PVC sem plastificantes: (a) PVC baixo peso; (b) PVC de alto peso molecular (velocidade de varrimento 25 °C/min) .....	74
<b>Figura 7.8</b> PVC de alto e baixo peso molecular: sensores para cálcio com diferentes quantidades de revestimento .....	75
<b>Figura 7.9</b> PVC de alto e baixo peso molecular: sensores para cálcio com quantidades de revestimento idênticas .....	75
<b>Figura 7.10</b> Sinais idênticos para cálcio obtidos com membranas preparadas com DOS e PVC de alto ou de baixo peso molecula .....	77
<b>Figura 7.11</b> PVC de alto e baixo peso molecular: sensores para sódio com quantidades de revestimento idênticas .....	77
<b>Figura 7.12</b> Gráficos da Impedância para membranas para Cálcio: (a) PVC alto peso; (b) PVC baixo peso molecular.....	79
<b>Figura 7.13</b> Gráficos da Impedância para membranas para Sódio: (a) PVC alto peso; (b) PVC baixo peso molecular.....	80
<b>Figura 7.14</b> Gráficos da Fase para membranas para Cálcio: (a) PVC alto peso; (b) PVC baixo peso molecular.....	80
<b>Figura 7.15</b> Gráficos da Fase para membranas para Sódio: (a) PVC alto peso; (b) PVC baixo peso molecular.....	80
<b>Figura 7.16</b> Fotografias ao microscópio das membranas selectivas a sódio. (a) PVC de alto peso molecular com DOS; (b) PVC de baixo peso molecular com DOS .....	80

<b>Figura 7.17</b>	Rectas de calibração para cálcio - revestimentos com $\Delta f$ muito diferente .....	83
<b>Figura 7.18</b>	Rectas de calibração para cálcio - revestimentos com $\Delta f$ semelhante.....	83
<b>Figura 7.19</b>	Rectas de calibração para o sódio - revestimentos com $\Delta f$ semelhante.....	84
<b>Figura 7.20</b>	Picos com tamanho idêntico obtidos para o cálcio com membranas com $\Delta f_{\text{revestimento}}$ idêntico.....	85
<b>Figura 7.21</b>	Picos com tamanho idêntico obtidos para o sódio com membranas com $\Delta f_{\text{revestimento}}$ idêntico.....	85
<b>Figura 7.22</b>	Gráficos da Impedância para membranas para Cálcio: (a) DOS; (b) NPOE .....	87
<b>Figura 7.23</b>	Gráficos da Impedância para membranas para Sódio: (a) DOS; (b) NPOE.....	87
<b>Figura 7.24</b>	Gráficos da Fase para membranas para Cálcio: (a) DOS; (b) NPOE .....	88
<b>Figura 7.25</b>	Gráficos da Fase para membranas para Sódio: (a) DOS; (b) NPOE.....	88
<b>Figura 7.26</b>	Fotografias ao microscópio óptico de membranas selectivas a sódio. (a) PVC de baixo peso com DOS; (b) PVC de baixo peso com NPOE.....	89
<b>Figura 7.27</b>	Membrana para $\text{Ca}^{2+}$ com e sem adição de sal lipofílico.....	91
<b>Figura 7.28</b>	Membranas para $\text{Ca}^{2+}$ com $\Delta f$ semelhantes: DOS sem sal vs DOS com sal.....	92
<b>Figura 7.29</b>	Membranas para sódio com e sem adição de sal .....	92
<b>Figura 7.30</b>	Membranas para sódio sem adição de plastificante, com e sem adição de sal.....	92
<b>Figura 7.31</b>	Fotografias ao microscópio óptico de membranas selectivas a sódio. (a) PVC, ionóforo e NPOE sem sal; (b) PVC, ionóforo e NPOE com sal (22%) .....	94
<b>Figura 7.32</b>	Gráficos da impedância para o cálcio: (a) DOS sem sal; (b) DOS com sal .....	95
<b>Figura 7.33</b>	Gráficos da fase para o cálcio: (a) DOS sem sal; (b) DOS com sal.....	95
<b>Figura 7.34</b>	Gráficos da impedância para o sódio: (a) NPOE sem sal; (b) NPOE com sal .....	96
<b>Figura 7.35</b>	Gráficos da fase para o sódio: (a) NPOE sem sal; (b) NPOE com sal.....	96
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS PARA O FUTURO .....</b>	<b>102</b>



## **ÍNDICE DE TABELAS**





<b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MICROBALANÇA DE CRISTAIS PIEZOELÉTRICOS.....</b>	<b>4</b>
<b>3. PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS SELECTIVAS DE IÕES .....</b>	<b>28</b>
<b>Tabela 3.1</b> Algumas propriedades dos plastificantes utilizados a 298 K .....	35
<b>4. TRANSIÇÃO VÍTREA .....</b>	<b>40</b>
<b>5. CALORIMETRIA DE VARRIMENTO DIFERENCIAL .....</b>	<b>46</b>
<b>Tabela 5.1</b> Factores instrumentais que afectam os resultados da DSC na medição da $T_g$ .....	53
<b>Tabela 5.2</b> Factores característicos da amostra que afectam a DSC na medição da $T_g$ .....	54
<b>6. INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>56</b>
<b>Tabela 6.1</b> Proporções usadas na preparação das membranas selectivas .....	59
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>64</b>
<b>Tabela 7.1</b> Variação dos parâmetros eléctricos de membranas para sódio com e sem adição de plastificante.....	79
<b>Tabela 7.2</b> Valores de $T_g$ para amostras de PVC sem plastificantes.....	73
<b>Tabela 7.3</b> Valores de temperatura de transição vítrea para um filme de PVC com DOS.....	79
<b>Tabela 7.4</b> Parâmetros eléctricos dos sensores para $Ca^{2+}$ lidos num intervalo de frequências de 100 kHz.....	77
<b>Tabela 7.5</b> Parâmetros eléctricos dos sensores para $Na^+$ lidos num intervalo de frequências de 100 kHz.....	77
<b>Tabela 7.6</b> Variação dos parâmetros eléctricos .....	79
<b>Tabela 7.7</b> Valores de $T_g$ para membranas com PVC de alto e de baixo peso molecular com plastificante.....	82
<b>Tabela 7.8</b> Variação dos parâmetros eléctricos .....	86
<b>Tabela 7.9</b> Valores de temperatura de transição vítrea para membranas com DOS e NPOE.....	89
<b>Tabela 7.10</b> Valores de temperatura de transição vítrea para membranas com e sem ionóforo.....	90
<b>Tabela 7.11</b> Variação dos parâmetros eléctricos com a adição de sal lipofílico.....	94
<b>Tabela 7.12</b> Variação dos parâmetros eléctricos.....	86
<b>8. CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS PARA O FUTURO .....</b>	<b>102</b>



## **1. INTRODUÇÃO GERAL**



## **1. INTRODUÇÃO GERAL**

A grande demanda de informação analítica nos mais diversos campos, nomeadamente industrial, ambiental e biomédico, e as concentrações a determinar cada vez menores, têm levado à procura constante de melhorar a exactidão e a precisão dos resultados analíticos assim como à necessidade de se obter os parâmetros em estudo com a maior rapidez e o menor custo possíveis.

De acordo com estas exigências, a química analítica tem assistido a um enorme desenvolvimento no que diz respeito à capacidade de obtenção de informações químicas de objectos e sistemas. O objectivo primordial passa pelo desenvolvimento de sistemas analíticos altamente selectivos, de fácil manipulação e versáteis, de modo que os sensores químicos surtem com grande destaque.

Os sensores químicos são dispositivos que transformam uma informação química num sinal analítico útil [1] e apresentam-se como uma das áreas de maior interesse e desenvolvimento nos últimos anos. Este facto justifica-se pela capacidade destes sistemas permitirem avaliar e entender processos sintéticos ou biológicos, que ocorrem em interfaces e superfícies.

No que concerne aos sensores químicos, torna-se relevante referir os sensores de massa baseados na Microbalança de Cristais Piezoeléctricos (QCM) que possuem uma série de características que os tornam adequados para uma grande variedade de aplicações. Estes

instrumentos possuem pequenas dimensões, são simples, robustos, de baixo custo, facilmente integráveis em sistemas automáticos de análises e permitem dispor de informação fiável e em tempo real. Entre os sensores de massa mais utilizados, o quartzo tem adquirido um papel predominante como substrato piezoeléctrico.

A microbalança de cristais piezoeléctricos tem como grande vantagem uma extraordinária sensibilidade. Contudo, este parâmetro depende fortemente das condições de operação e da interacção entre o sistema de reconhecimento e o analito. A espécie a detectar nem sempre interage directamente com os eléctrodos do cristal, levando à necessidade de revesti-los com um filme que exerça essa função. A reprodutibilidade deste procedimento nem sempre é assegurada e revestimentos de igual quantidade dão respostas diferentes.

A utilização de membranas poliméricas como revestimento das superfícies dos eléctrodos apresenta-se como uma prática promissora, de modo que será importante estudar como é que a composição destas influencia a selectividade e a sensibilidade do sensor de massa.

O presente trabalho baseou-se, por isso, na análise cuidadosa dos dados respeitantes a diversas membranas para metais para tirar conclusões sobre a composição em termos de PVC, plastificante, ionóforo e sal lipofílico e o comportamento dos sensores de massa.

## **2. MICROBALANÇA DE CRISTAIS PIEZOELÉTRICOS**





## 2. MICROBALANÇA DE CRISTAIS PIEZOELÉTRICOS

A microbalança de cristais piezoelétricos é um dispositivo que detecta variações de massa e que se baseia no fenómeno de piezoelectricidade. Neste capítulo serão definidas e descritas as principais características deste dispositivo.

### 2.1. Efeito piezoelétrico

#### 2.1.1. Introdução

A palavra piezoelectricidade significa literalmente “electricidade por pressão”, tendo em conta que o prefixo *piezo*, derivado da palavra grega *piezein*, significa “que pressiona” [3]. O fenómeno piezoelétrico é definido como a capacidade de um material exibir uma diferença de potencial quando pressionado mecanicamente. A acumulação de cargas à superfície do material (sinal eléctrico) é proporcional à deformação sofrida por este e o princípio físico subjacente consiste numa alteração da malha cristalina provocar um rearranjo de carga.

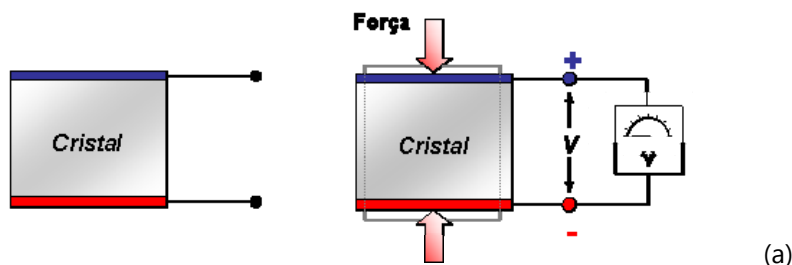
As leis da piezoelectricidade foram estabelecidas em 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Curie, que mediram as cargas que apareciam na superfície de cristais preparados que eram sujeitos a uma grande pressão mecânica. Os irmãos Curie publicaram a primeira demonstração experimental que mostrava a relação entre o fenómeno de piezoelectricidade macroscópico e a

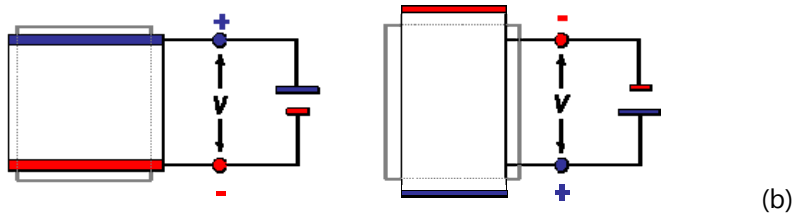
estrutura cristalina utilizando cristais como quartzo, topaz, cana-de-açúcar, turmalina e sal de Rochelle (tartarato duplo de sódio e potássio) mas só no ano seguinte é que a designação de *piezoelectricidade* é sugerida por W. Henkel [4,5]. Ainda em 1881, o efeito inverso da piezoelectricidade foi matematicamente deduzida por Lippman a partir dos princípios fundamentais da termodinâmica. Os irmãos Curie, que inicialmente não previram que a aplicação de uma diferença de potencial provocava uma deformação nos materiais, confirmaram de imediato esse efeito e continuaram convictos de obter provas da completa reversibilidade das deformações electro-elasto-mecânicas em cristais piezoelétricos [5].

Nas décadas seguintes assistiu-se a um trabalho intensivo da comunidade científica europeia no que diz respeito às aplicações de materiais piezoelétricos. Com o avançar do tempo, os mercados para os materiais piezoelétricos cresceram e um novo esforço no desenvolvimento de novos produtos ganhou forma. Actualmente, a actividade mundial neste sector tem vindo a aumentar, estando ela relacionada com os muitos sucessos conseguidos nas últimas décadas do século XX.

### 2.1.2. Conceitos fundamentais

O aparecimento de uma polarização eléctrica como resultado duma deformação mecânica aplicada num cristal designa-se de *efeito piezoelétrico directo*. Inversamente, se for aplicado um campo eléctrico polarizado dar-se-á uma deformação mecânica do cristal denominada *efeito piezoelétrico inverso*. Esta dualidade electromecânica encontra-se esquematizada na figura 2.1.





**Figura 2.1** Efeito piezoelétrico directo (a) e inverso (b) [15]

Quando um material piezoelétrico é estimulado electricamente por aplicação de uma tensão alternada, as suas dimensões modificam-se mas retornarão ao estado inicial, na frequência dessa tensão. Uma vez que todos os materiais rígidos (e, de igual modo, as placas extraídas desses cristais) possuem uma determinada frequência natural de ressonância, se a frequência da tensão alternada estiver próxima da frequência de ressonância mecânica da placa, esta vibrará livremente com grande intensidade, isto é, com maior amplitude do que a outras frequências [6]. Por este motivo, a monitorização dos cristais a frequências específicas permite o estudo das suas propriedades, designadamente, piezoelétricas e elásticas.

A aplicação de um campo eléctrico oscilante induz uma onda acústica que se propaga pelo material, encontrando uma impedância mínima quando a espessura do dispositivo é um múltiplo da metade do comprimento de onda dessa onda acústica [3].

A frequência de ressonância depende de vários factores, nomeadamente do tipo de corte, da região de corte e das dimensões físicas do cristal, que serão abordados mais à frente.

## 2.2. Cristais piezoelétricos

### 2.2.1. Introdução

Os cristais piezoelétricos, são compostos inorgânicos que se distinguem dos restantes sólidos pela sua estrutura interna ordenada.

Em termos cristalográficos, os materiais cristalinos são agrupados em 32 classes, 21 das quais não possuem centro de simetria, sendo uma delas altamente simétrica. Para que se observe o

fenómeno piezoelétrico é necessária a ausência de simetria, pelo que serão apenas 20 as possíveis classes piezoelétricas.

A carência de centro de simetria como condição para a piezoelectricidade tem a ver com o facto da aplicação de uma pressão num material anisotrópico levar à distribuição assimétrica das cargas originando um dipolo eléctrico, o que não acontece em materiais simétricos cujo momento de dipolo seria nulo.

### **2.2.2. O quartzo como material piezoelétrico**

Embora se conheçam vários materiais piezoelétricos (sais de Rochelle, turmalina, etc.), o quartzo alfa ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) é de todos o mais utilizado no controlo de tempo e frequência, e nos mais variados circuitos. As características do quartzo justificam desde já a preferência deste tipo de material em relação a outros.

Os cristais de quartzo são considerados osciladores quase perfeitos, uma vez que vibram de tal modo que a dissipação de energia é reduzida, apresentando ainda as vantagens de serem quimicamente inertes, insolúveis em água e termicamente estáveis (até 579°C, onde o quartzo- $\alpha$  se transforma em quartzo- $\beta$ ). Para além destes factores o quartzo tem também um elevado factor de qualidade (Q), que representa a medida da eficiência da oscilação sendo dada pelo quociente entre a energia armazenada e a energia perdida por ciclo (equação 2.1). Este factor garante a estabilidade da frequência das oscilações produzidas pelos sistemas a cristal e é limitado por factores como: (i) impurezas e defeitos do material; (ii) acabamento da superfície do cristal e sua geometria; (iii) perdas devido à montagem; (iv) temperatura [11, 12].

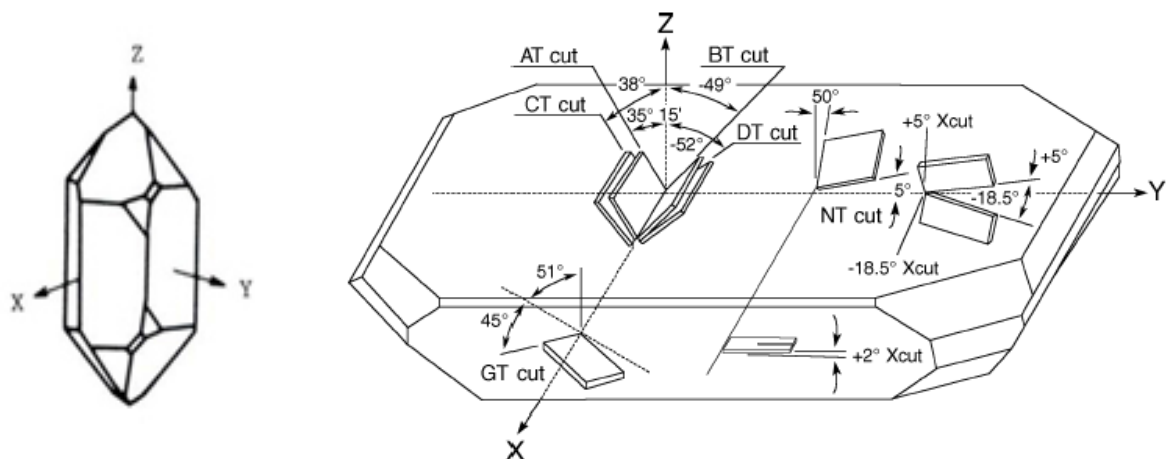
$$Q = \frac{2\pi \cdot f_s \cdot L_1}{R_1} \quad \text{Equação 2.1}$$

O factor de qualidade para osciladores de cristais de quartzo é cerca de 3 a 4 ordens de grandeza superior a osciladores à base de componentes eléctricos passivos, sendo, por exemplo, à temperatura ambiente e para um cristal de corte-AT a 5 MHz,  $3 \times 10^6$  [11, 12].

Os cristais de quartzo caracterizam-se por superfícies lisas, com baixa concentração de defeitos e representam baixos custos e fabricação rápida. Este material piezoelétrico é usado na forma de discos finos que podem ser obtidos a partir de diferentes processos de fabrico, isto é, tipos de corte das lâminas.

### 2.2.2.1. Tipos de corte

A forma natural de um cristal de quartzo é um prisma hexagonal com extremidades piramidais e está representada na figura 2.2. Na identificação das direcções de um cristal utilizam-se três eixos de referência denominados 1, 2 e 3, sendo estes análogos aos cartesianos  $x$ ,  $y$  e  $z$  do sistema ortogonal tridimensional clássico [13]. A estes eixos –  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – são atribuídas as designações de eléctrico, mecânico e óptico (ou central), respectivamente, fazendo-se sentir o efeito piezoelétrico apenas ao longo de  $x$  e de  $y$ , enquanto o eixo  $z$  é paralelo ao sentido da polarização no material. O cristal de quartzo tem ainda uma estrutura muito distinta quando consideradas as diferentes zonas do prisma. Os diferentes tipos de lâminas que se podem obter a partir do cristal único dependem da zona seleccionada do cristal, do eixo escolhido e do ângulo de corte, implicando evidentemente propriedades eléctricas e físicas distintas. Por exemplo, cortes efectuados na zona intermédia do cristal destinam-se à utilização em osciladores de baixa frequência. Na figura 2.2 estão representados eixos de referência e zonas de corte para um cristal piezoelétrico de quartzo.

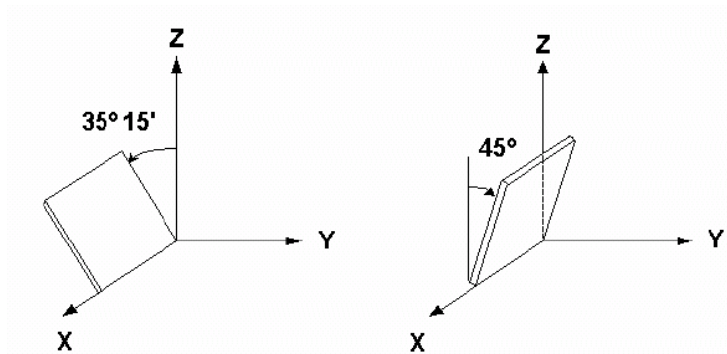


**Figura 2.2** Eixos de referência e zonas de corte de um cristal de quartzo [14]

De acordo com a orientação da lâmina em relação aos eixos  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , conhece-se actualmente um vasto conjunto de cortes susceptíveis de se efectuarem nos cristais únicos de quartzo. Estes

processos de fabrico são identificados por códigos, nomeadamente, AT, BT, CT, DT, ET, AC, GT, MT, NT e JT, podendo cada um deles ser associado a um grupo de aplicações específico.

Dos cortes encontrados, dois atingiram um coeficiente de temperatura zero, num intervalo de temperaturas, e foram designados por AT e BT. Estes cortes obtêm-se por ângulos de corte de  $35^{\circ}15'$  e  $-45^{\circ}$ , respectivamente, em relação ao eixo z. O último destes cortes acabou por se tornar obsoleto e actualmente quase todos os dispositivos criados para trabalhar acima de 1 MHz são de corte AT. O corte AT apresenta um coeficiente de temperatura superior ao do BT, tomando o valor de 1 ppm/°C na gama de temperaturas entre 10 e 50°C. Isto significa que a frequência de ressonância do dispositivo diminui aproximadamente 1 Hz por MHz quando a temperatura aumenta em 1°C, sendo possível trabalhar a frequências muito estáveis à temperatura ambiente [7]. A sensibilidade à massa é igualmente superior no caso dos cristais de corte AT. Na figura 2.3 estão representados os ângulos de corte AT e BT para um cristal de quartzo.



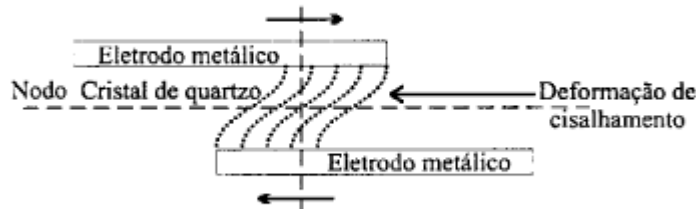
**Figura 2.3** Lâminas de cristal de quartzo: ângulos de corte AT e BT [3]

#### 2.2.2.2. Modos de vibração dos cristais de quartzo

Num cristal de quartzo podem produzir-se tipos distintos de oscilações, podendo este vibrar a uma frequência fundamental ou harmónica da oscilação fundamental. Os modos possíveis de vibração agrupam-se em:

- ❑ Oscilações longitudinais, em que o cristal se alarga e contrai.
- ❑ Oscilações de curvatura, em que o raio de curvatura varia.
- ❑ Oscilações de cisalhamento, em que a onda se propaga perpendicularmente ao campo eléctrico.

Um cristal de quartzo apresenta maior sensibilidade à adição ou remoção de massa em modo de vibração de cisalhamento. Na figura 2.4 está esquematizada a deformação provocada por esse modo de vibração.



**Figura 2.4** Esquema de um cristal, mostrando o nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento [17]

### 2.2.3. Aplicações

Actualmente, o conceito de piezoelectricidade encontra-se nas mais variadas aplicações, desde electromecânicas (como auscultadores ou sensores de posição) até biomédicas (implantação fisiológica, sensores tácteis e de respiração ou aparelhos auditivos), passando por mecanoelétricas (microfones, detectores de impacto, hidrofones) e electro-ópticas (moduladores de fase, membranas vibrantes) [15]. Pode-se ainda destacar outras aplicações de acordo com a utilidade que possuem no nosso dia-a-dia, tais como relógios de quartzo, acendedores de fogão ou antenas. São ainda utilizados dispositivos piezoelétricos em televisões, rádios, computadores e outros equipamentos de comunicação.

### 2.3. Métodos para caracterizar o cristal de quartzo

A frequência de oscilação de um cristal de quartzo pode ser monitorizada por dois métodos distintos, vulgarmente conhecidos por método activo e método passivo. No primeiro caso, o cristal é excitado à sua frequência natural e é parte activa do sistema oscilador, controlando ele próprio a sua frequência de oscilação. Neste caso, a aquisição das variações de frequência faz-se à oscilação em série,  $f_s$ , e é utilizado um frequencímetro na monitorização [7]. Os grandes inconvenientes associados a este método são o estudo de apenas um parâmetro e o facto de que

para líquidos muito viscosos  $f_s$  pode deixar de existir. Por outro lado, o método do oscilador (como é também conhecido) é compacto e de fácil e barata construção, sendo por isso largamente utilizado.

O método passivo ou de análise de redes, por sua vez, surgiu no início da década de 1990, com Kipling e Thompson. Neste caso, o cristal piezoelétrico de quartzo é conectado a um analisador que aplica, aos terminais do sensor, uma voltagem sinusoidal a várias frequências. Embora este dispositivo seja de grande porte, comparado com o método anterior, e apresente custos elevados, na verdade ele permite uma caracterização dos cristais mais eficiente assim como permite trabalhar em elevada viscosidade. Neste caso, para além da frequência série é possível controlar outros parâmetros, tais como frequência de ressonância em paralelo ( $f_p$ ), frequência à impedância mínima ( $f_{\min}$ ), frequência à impedância máxima ( $f_{\max}$ ), elementos do circuito equivalente e factor de qualidade ( $Q$ ).

### 2.3.1. Circuito eléctrico equivalente

A vibração de um cristal devido à acção de uma força externa dependente do tempo pode ser dada pela equação de movimento 2.2, sendo  $m$  a massa,  $b$  o coeficiente de amortecimento e  $k$  a constante elástica do material.

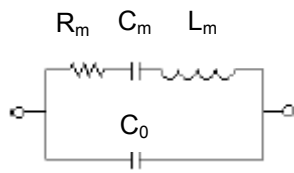
$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + kx = F(t) \quad \text{Equação 2.2}$$

Esta equação é idêntica à equação do circuito RLC série, em que  $L$  é a indutância,  $R$  a resistência,  $C$  a capacidade e  $V$  a tensão com que se alimenta o circuito (equação 2.3).

$$L \frac{d^2 i}{dt^2} + R \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} i = \frac{dV(t)}{dt} \quad \text{Equação 2.3}$$

Esta semelhança existente entre as duas equações permite representar as características de deformação mecânica do cristal em termos de circuito eléctrico equivalente [16]. Na figura 2.5 está esquematizado esse mesmo circuito.

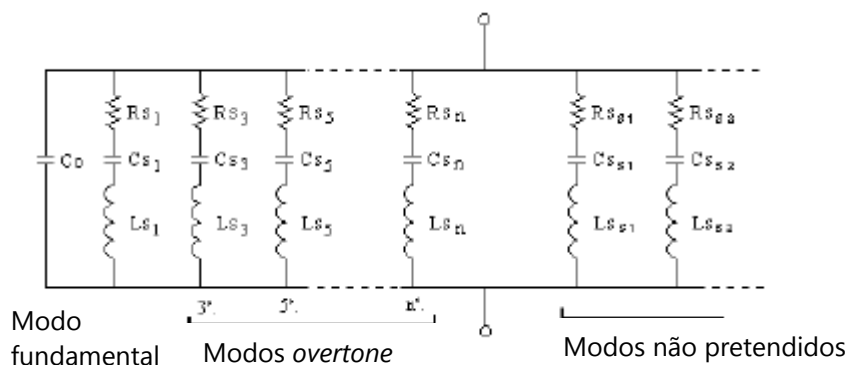




**Figura 2.5** Circuito equivalente de um cristal

A resposta eléctrica do cristal pode ser analisada a partir da representação das componentes eléctricas equivalentes que seriam necessárias para o substituir [1]. Este circuito possui quatro elementos e não é mais do que um modelo eléctrico do cristal de quartzo, que responde a uma voltagem ou corrente aplicada no mesmo sentido do próprio cristal. A análise deste circuito permite, deste modo, prever o comportamento do material.

Cada cristal tem várias ressonâncias ao longo do espectro, estando na figura 2.6 representado o modelo completo, que é bastante complexo. No entanto, o cristal é otimizado para funcionar apenas num dos seus modos, de tal forma que o modelo pode ser simplificado para o da figura 2.5, representando este o modo de ressonância do cristal que poderá ser o de vibração fundamental ou não.



**Figura 2.6** Modelo completo para o circuito equivalente [9]

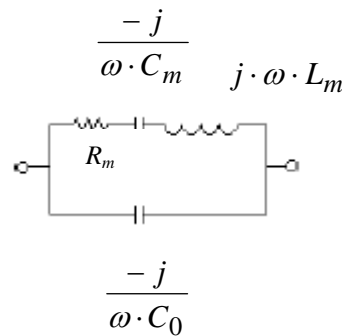
Cada componente eléctrico do circuito corresponde a uma propriedade mecânica do cristal: o condensador em paralelo,  $C_0$  (em Farads, F), é denominado “capacitância estática” e representa a capacidade real entre os eléctrodos (com o quartzo como dieléctrico) e o acoplamento às estruturas de suporte; o circuito série, em paralelo com  $C_0$ , equivale à ressonância electromecânica do cristal, de modo que os componentes  $C_m$ ,  $R_m$  e  $L_m$  são habitualmente designados por “parâmetros dinâmicos ou de movimento” (daí o índice  $m$ ). A resistência equivalente  $R_m$  (em Ohm,  $\Omega$ ) corresponde às perdas totais da energia mecânica dissipada no meio

circundante e nas estruturas de suporte, resultantes da montagem e de fricções internas [3]; o condensador em série  $C_m$  (em Farads, F) diz respeito à elasticidade mecânica do cristal em vibração; e a indutância dinâmica  $L_m$  (em Henry, H) resulta da vibração da massa do cristal.

O circuito eléctrico equivalente baseado no modelo de Butterworth-Van Dyke é válido para sistemas gasosos mas também para cristais em modo de cisalhamento com uma das faces em contacto com um líquido, desde que este não seja altamente viscoso [18].

### 2.3.1.1. Frequências características

A impedância  $Z$  (em Ohms) de cada elemento do circuito pode ser determinada, assim como a impedância do circuito equivalente como um todo, representando este parâmetro uma medida da oposição total que o circuito oferece ao fluxo de corrente alternada. As impedâncias para os parâmetros do circuito equivalente estão representadas na figura 2.7.



**Figura 2.7** Circuito eléctrico equivalente com as respectivas impedâncias

A impedância do circuito é um número complexo em que a parte real é dada pela resistência e a parte imaginária pela reactância (equação 2.4). Tanto  $R$  como  $X$ , dependem dos quatro componentes eléctricos do circuito e da frequência angular,  $\omega$  (em rad/s e de valor igual a  $2\pi \cdot f$ ).

$$Z = R + j \cdot X \quad \text{Equação 2.4}$$

A impedância do circuito equivalente,  $Z$ , é a impedância de combinação em série de  $R_m$ ,  $L_m$  e  $C_m$ , designada por  $Z_m$ , em paralelo com a impedância  $C_0$  representada por  $Z_0$ , resultando na equação 2.5.

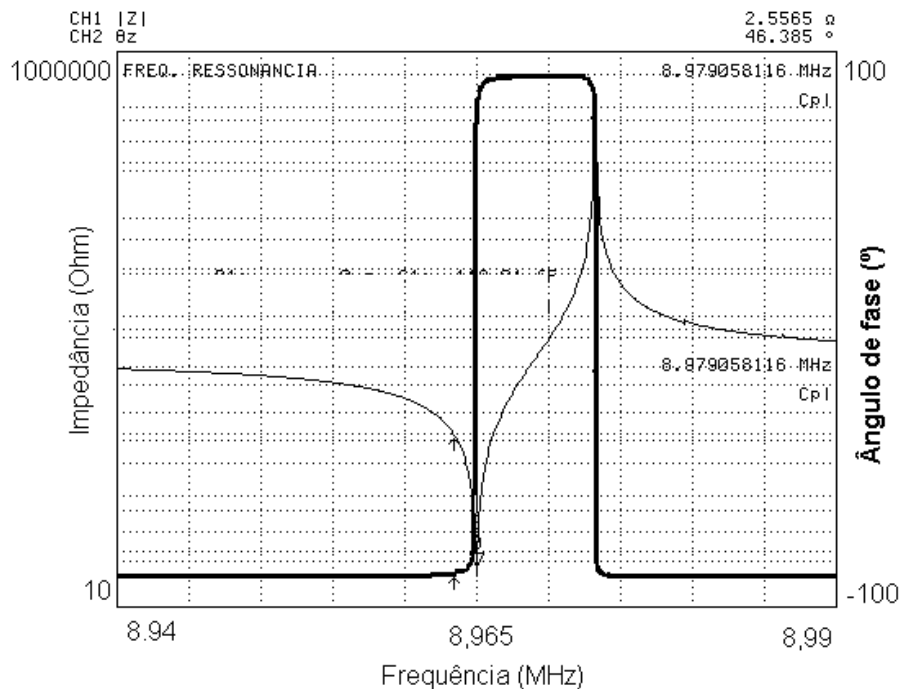
$$Z = \frac{Z_m \cdot Z_0}{Z_m + Z_0} \quad \text{Equação 2.5}$$

A magnitude da impedância  $|Z|$  e o ângulo de fase (ou simplesmente fase)  $\theta$  são dados pelas equações 2.6 e 2.7.

$$|Z| = (R^2 + X^2)^{1/2} \quad \text{Equação 2.6}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right) \quad \text{Equação 2.7}$$

Na figura 2.8 está representado o gráfico típico da magnitude e do ângulo de fase da impedância para um cristal piezoelétrico de quartzo de corte AT, de 9 MHz a oscilar em modo de cisalhamento.



**Figura 2.8** Gráfico do módulo da impedância e do ângulo de fase em função da frequência

Cady e Bottom derivaram matematicamente as frequências características do circuito equivalente, considerando que a condição para que a ressonância ocorra é tal que a impedância complexa do cristal seja exclusivamente resistiva, isto é, que a parte imaginária de  $Z$  seja nula [18]. Há duas frequências às quais este comportamento se observa, designadas de frequência de ressonância (equação 2.8) e frequência de anti-ressonância (equação 2.9).

$$f_R = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{L_m \cdot C_m} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 2.8}$$

$$f_A = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{L_m \cdot C_m} + \frac{1}{L_m \cdot C_0} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 2.9}$$

Nas situações em que se utilizam líquidos as perdas de energia tornam-se significativas e por isso o factor  $R_m$  não pode ser desprezado. Daqui resultam as equações 2.10 e 2.11 correspondentes à frequência série e à frequência paralela, respectivamente.

$$f_S = f_R \left( 1 + \frac{r}{2Q^2} \right) \quad \text{Equação 2.10}$$

$$f_P = f_R \left( 1 + \frac{1}{2r} - \frac{r}{2Q^2} \right) \quad \text{Equação 2.11}$$

Onde  $r = C_0/C_m$  e  $Q = \omega \cdot L_m/R_m$ . Assim,  $f_S$  corresponde à mais baixa frequência e  $f_P$  à mais alta frequência às quais a impedância é uma pura resistência.

No caso do método passivo, e como já foi referido anteriormente, é possível ainda determinar as frequências às quais a impedância apresenta um mínimo e um máximo (equações 2.12 e 2.13, respectivamente).

$$f_{Z \min} = f_R \left( 1 - \frac{r}{2Q^2} \right) \quad \text{Equação 2.12}$$

$$f_{Zmáx} = f_R \left( 1 + \frac{1}{2r} + \frac{r}{2Q^2} \right) \quad \text{Equação 2.13}$$

### 2.3.1.2. Equações dos componentes eléctricos

O circuito equivalente anteriormente descrito é constituído por quatro elementos cujos valores práticos podem ser obtidos de acordo com as características do cristal de quartzo, seja por determinação directa com um analisador de redes ou por cálculo segundo as equações 2.14, 2.15, 2.16 e 2.17 [18].

$$C_0 = \kappa \cdot \varepsilon_0 \cdot \left( \frac{A}{e} \right) \quad \text{Equação 2.14}$$

$$R_m = \frac{e^3 \cdot \sigma}{8 \cdot A \cdot \varepsilon^2} \quad \text{Equação 2.15}$$

$$L_m = \frac{e^3 \cdot \rho_Q}{8 \cdot A \cdot \varepsilon^2} \quad \text{Equação 2.16}$$

$$C_m = \frac{8 \cdot A \cdot \varepsilon^2}{\pi^2 \cdot e \cdot \mu_Q} \quad \text{Equação 2.17}$$

Onde  $A$  é a área dos eléctrodos,  $e$  é a espessura da lâmina de quartzo,  $\varepsilon_0$  é a permitividade do vazio,  $\kappa$  é a constante dielétrica do quartzo,  $\rho_Q$  corresponde à densidade do quartzo,  $\mu_Q$  é a constante elástica do quartzo,  $\sigma$  é o coeficiente de dissipação do quartzo e  $\varepsilon$  é a constante de stress piezoelétrico.

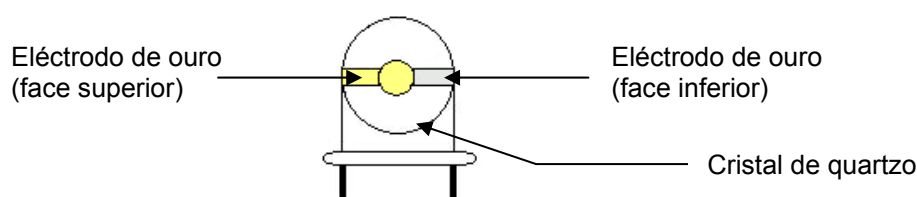
## 2.4. Esquema de uma microbalança

### 2.4.1. Conceitos fundamentais

A microbalança de cristal de quartzo (QCM) consiste basicamente num disco de quartzo muito fino revestido em ambas as faces por um depósito metálico, como ouro, prata, níquel ou alumínio (figura 2.9). Estes eléctrodos são acoplados a um circuito oscilador que tem a função de aplicar um campo eléctrico alternado ao cristal, de modo a provocar uma oscilação no centro do cristal piezoelétrico à sua frequência de ressonância.

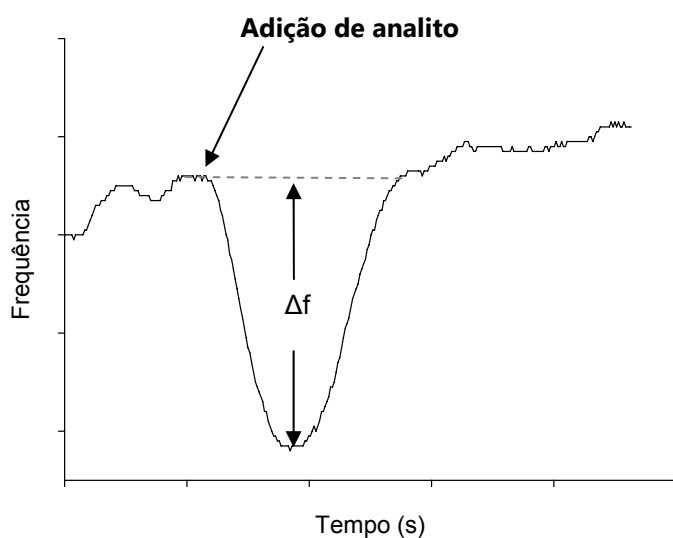
O oscilador aparece conectado a um frequencímetro (cujo propósito é monitorar as variações na frequência de oscilação do cristal) e este, por sua vez, liga-se a um computador, que serve de meio de aquisição e tratamento de dados.

Na figura 2.9 está esquematizado um cristal de quartzo com eléctrodos de ouro.



**Figura 2.9** Representação esquemática do cristal de quartzo com eléctrodos de ouro

A aplicação do campo eléctrico alternado promove um movimento vibracional no cristal piezoelétrico, estabelecendo-se uma onda acústica que se propaga através dele, resultando num deslocamento dos átomos do cristal paralelo à sua superfície. Assim, a deposição de um composto na superfície do cristal origina uma diminuição do movimento de oscilação, provocando consequentemente uma diminuição da frequência de ressonância do cristal. Acompanhando essas variações de frequência é possível estudar os fenómenos interfaciais e superficiais que ocorrem no cristal [1]. Na figura 2.10 mostra-se a variação de frequência de um sensor de massa por adição de um analito.



**Figura 2.10** Representação da variação da frequência de um cristal de quartzo em função do tempo, por adição de um analito

Dada a elevada sensibilidade à variação de massa à superfície do cristal, o sensor piezoelétrico é vulgarmente designado por sensor de massa. Foi Sauerbrey, em 1959, quem pela primeira vez explorou a viabilidade para usar cristais de quartzo como dispositivos medidores de massa. Sauerbrey relacionou a mudança na frequência de ressonância de um cristal de corte-AT a oscilar em modo de cisalhamento, com a alteração na massa à superfície do dispositivo [19].

A equação de Sauerbrey é deduzida a partir de várias simplificações. Inicialmente, ele considera que a frequência pode ser expressa pela equação 2.18, em que  $V_{tr}$  é a velocidade de propagação de uma onda transversal ao plano do cristal,  $t$  é a espessura do cristal e  $N$  é a constante de frequência que é dada por  $V_{tr}/2$ .

$$f = \frac{V_{tr}}{2t} = \frac{N}{t} \quad \text{Equação 2.18}$$

Quando a espessura da lâmina de quartzo aumenta uma quantidade infinitesimal, é possível obter a equação 2.19 correspondente à variação da frequência.

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta t}{t} \quad \text{Equação 2.19}$$

Sabendo que

$$t = -\frac{m}{A\rho_q} \quad \text{Equação 2.20}$$

onde  $m$  é a massa do cristal de quartzo,  $A$  é a área do cristal e  $\rho$  a densidade do quartzo, vem

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta m}{t \cdot A \cdot \rho_q} \quad \text{Equação 2.21}$$

onde  $\Delta m$  é a massa do filme de qualquer substância que revista o cristal de quartzo.

Sendo  $t = N/f$  obtém-se a equação 2.22.

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta m \cdot F}{A \cdot \rho_q \cdot N} \quad \text{Equação 2.22}$$

Sendo a constante de frequência ( $N$ ) para um cristal AT de 0,1670MHz cm e a densidade do quartzo de valor igual a 2,648 g.cm<sup>-3</sup>, a equação anterior pode ser simplificada para a equação 2.23.

$$\Delta f = -2,26 \times 10^6 \cdot f_0^2 \cdot \left( \frac{\Delta m}{A} \right) \quad \text{Equação 2.23}$$

Assim, pela equação de Sauerbrey (equação 2.23) é possível determinar a variação de frequência esperada ( $\Delta f$ , Hz) para a deposição de uma certa massa ( $\Delta m$ , g) e esta depende de factores como a frequência de ressonância fundamental do cristal de quartzo ( $f_0$ , MHz) e da área piezoelectricamente activa do cristal revestido ( $A$ , cm<sup>2</sup>).

Todavia, este modelo tem algumas limitações uma vez que assenta em alguns pressupostos, nomeadamente: (i) não considera a existência de uma variação significativa no movimento oscilatório da QCM durante a adição ou remoção de massa; (ii) considera que a deposição ou remoção de massa é uniforme na área activa do filme composto.



Os trabalhos de Sauerbrey estiveram portanto na origem de muitas investigações, permitindo, conseqüentemente, o aparecimento de outras equações capazes de descrever o comportamento das microbalanças de cristais piezoelétricos. Apesar disso, o modelo de Sauerbrey continua a ser largamente utilizado devido sobretudo à sua simplicidade. Os modelos encontrados para relacionar a frequência de oscilação com a massa à superfície do cristal eram habitualmente bastante complexos, não havendo uma equação simples e exacta para aplicação prática.

A equação de Sauerbrey, cuja dedução é obtida por várias simplificações, é apenas semi-quantitativa. A temperatura ou a fixação mecânica são apenas dois dos factores que afectam a exactidão absoluta, o que leva à necessidade de curvas de calibração na análise quantitativa [2].

#### **2.4.2. Sensibilidade à massa**

Um cristal piezoelétrico de quartzo não possui uma sensibilidade uniforme em toda a sua superfície, sendo que em cristais com eléctrodos circulares a maior sensibilidade faz-se sentir na parte central da lâmina e vai diminuindo com o raio, observando-se um comportamento gaussiano. Este comportamento é comum aos ambientes gasosos e líquidos.

Dada a sensibilidade não uniforme, o modo como o cristal é revestido e como se obtêm maiores quantidades de revestimento são factores da máxima importância.

#### **2.4.3. Revestimento do cristal**

A espécie a detectar nem sempre interage directamente com os eléctrodos do cristal, de tal modo que nessas situações é necessário aplicar sobre estes um filme que exerça essa função. A selecção do revestimento é extremamente importante uma vez que dela dependem factores como a estabilidade, reversibilidade, tempo de resposta, sensibilidade, reprodutibilidade e selectividade do mesmo [2].

O revestimento aplicado deverá assim interagir com o gás ou o líquido em estudo e o aumento de massa à superfície dos eléctrodos levará a uma diminuição da frequência de ressonância do cristal, que por sua vez representa a medida da quantidade da massa depositada. A reprodutibilidade deste procedimento nem sempre é assegurada e revestimentos de igual

quantidade dão sinais diferentes, porque a resposta do sensor depende da quantidade de revestimento (de um modo que está necessariamente relacionado com o tipo de interacções com o analito [2]) mas também da sua distribuição na área activa do cristal.

Na eventualidade de se pretender utilizar o sensor por longos períodos de tempo, é necessário testar a sua sensibilidade uma vez que o seu bom funcionamento pode ficar comprometido devido a factores como evaporação, oxidação ou saturação dos locais activos [2]. Um sensor credível deve fornecer informação contínua, como tal a interacção entre o analito e o eléctrodo, revestido ou não, deve ser reversível.

#### **2.4.4. QCM em líquidos: trabalhos pioneiros**

Os conceitos teóricos postulados por Sauerbrey foram inicialmente aplicados por King no desenvolvimento do primeiro dispositivo detector de sorção piezoelétrico para hidrocarbonetos [1]. As aplicações iniciais dos dispositivos baseados na piezoelectricidade dos cristais de quartzo eram somente usadas em fase gasosa e as primeiras experiências com líquidos não chegaram a obter êxito, porque assim que o cristal entrava em contacto com o líquido deixava de oscilar.

No entanto, e com o passar dos anos, o uso deste tipo de sensor gravimétrico estendeu-se naturalmente à fase líquida, sendo atribuída a Konash e Bastiaans a primeira aplicação com sucesso. Na época, concluíram que embora se possa utilizar o princípio da QCM em soluções, o comportamento do dispositivo nem sempre está de acordo com a equação de Sauerbrey, pelo facto de existirem vários parâmetros a actuar. Na situação em que o meio de trabalho é um líquido deve-se ter em consideração a densidade e a viscosidade deste, uma vez que estes factores são responsáveis pela mudança drástica da frequência de oscilação do cristal. Esta mudança ocorre devido à dissipação de energia do cristal para o líquido, provocada pela oscilação em modo de cisalhamento que gera um movimento no líquido perto da interface. Este comportamento pode ser descrito pela equação 2.24 [1].

$$\Delta f = f_0^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{\rho \cdot \eta}{\pi \cdot \rho_q \cdot \mu_q}} \quad \text{Equação 2.24}$$

sendo  $\rho_q$  a densidade do quartzo,  $\mu_q$  o modo de cisalhamento do cristal,  $f_0$  a frequência fundamental do cristal,  $\rho$  a densidade do líquido e  $\eta$  a viscosidade do líquido.

Inúmeros trabalhos foram posteriormente desenvolvidos a partir dos estudos de Konash e Bastiaans e dos de Nomura e Okuhara, sendo que o último destes grupos apresentou uma equação empírica que relaciona a frequência de ressonância do cristal piezoelétrico com a viscosidade e a densidade da solução para líquidos não condutores (equação 2.25) [20].

$$\Delta f = a \cdot \rho^{1/2} + b \cdot \eta^{1/2} \quad \text{Equação 2.25}$$

As constantes  $a$  e  $b$  dependem do material usado.

Posteriormente, outros grupos de pesquisa comprovaram que a aplicação da microbalança em meios líquidos não depende apenas de parâmetros como viscosidade e densidade do líquido mas também de factores como temperatura, condutividade, polaridade, estrutura de interface sólido-solução, uniformidade do filme sobre o cristal, viscosidade interfacial, características hidrofílicas e hidrofóbicas da superfície do cristal e extensão da área do cristal em contacto com a solução [1].

No que diz respeito ao circuito equivalente da QCM a operar em ambientes líquidos sabe-se que o modelo de Butterworth-Van Dyke (figura 2.7) é sempre aplicável, excepto em situações de viscosidade ou condutividade elevadas [21]. Apesar de terem surgido outros modelos, este primeiro exemplo é habitualmente utilizado quando se trabalha com líquidos pouco viscosos.

#### **2.4.5. Aplicações actuais da QCM**

Na actualidade há uma variedade enorme de aplicações da QCM na ciência, tecnologia e indústria. Estes meios demonstram enorme interesse neste tipo de sensores pelo facto destes poderem imitar as papilas gustativas e o olfacto humanos, sendo mesmo estes sensores vulgarmente designados de “línguas” e “narizes” electrónicos, respectivamente. Assim, a QCM tem sido largamente usada em indústrias farmacêuticas, químicas, alimentares, agrícolas, electrónicas, nomeadamente na detecção de gases poluentes no ar e de solventes orgânicos em águas, em estudos de adsorção química, estudo de biofilmes, para citar alguns exemplos.

## 2.5. Referências bibliográficas

1. Damos, F. S.; Mendes, R. K.; Kubota, L. T.; *Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores*, Quim. Nova, Vol. 27, Nº 6, 970-979, **2004**.
2. Gomes, M.T. (Tese de Doutoramento) – *Desenvolvimento de sensores baseados em Microbalanças de Cristais Piezoelétricos para a determinação de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>*, Universidade de Aveiro, Aveiro, **1996**.
3. Ramirez-Fernandez, F. J.; Peres, H. E. M.; *Capítulo 6 - Sensores de Gás*, Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil
4. Buchanan, R.C. *Ceramic Materials for Electronics – Processing, properties and applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker Inc.: New York, Basel, Hong Kong, **1983**
5. Taylor, G.W.; Gagnepain, J.J.; Meeker, T.R.; Nakamura, T.; Shuvalov, L.A. *Piezoelectricity – Ferroelectricity and related phenomena*, Gordon and Breach Science Publishers: **1985**; vol4.
6. Megrich, A.; *Cristais – Coração dos Circuitos Digitais*, Nova Electrónica, **1984**.
7. Veríssimo, M.I.S. (Tese de Doutoramento), *Aplicações analíticas de sensores de massa baseados em diferentes substratos piezoelétricos*, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2003**.
8. Jaffe, B.; Cook, W.R. Jr.; Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics*; ed. Roberts, J.P.; Popper, P.; Academic Press: London, New York, **1971**.
9. Tavares, J. M.; Matos, J. N.; *Osciladores para Rádio Frequência de Elevada Estabilidade*, Revista do DETUA, Vol. 2, Nº 2, Janeiro **1998**.
10. O’Sullivan, C. K.; Guilbault, G.G. *Biosens. Bioelectron.* **1999**, 14, 663-670.

11. Alder, J.F.; McCallum, J.J.; *Analyst*, 108, 1291 (**1983**) 1169
12. Hlavay, J.; Guilbault, G.G.; *Anal. Chem.*, 49, 13 (**1977**) 1890
13. <http://www.arauto.uminho.pt> (consultado em **2006**)
14. <http://huarpe.com/electronica> (consultado em **2006**)
15. <http://www-seme.dee.fct.unl.pt> (consultado em **2006**)
16. Honoré, E. M.; Mininni, P.D.; *Estudio del comportamiento de un material piezoeléctrico en un campo eléctrico alterno*, FCEyN, UBA, **1996**.
17. Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M.; *Técnicas in situ de baixo custo em electroquímica: a microbalança a cristal de quartzo – Revisão*, Química Nova, 23(5), **2000**.
18. Yang, M; Thompson, M.; *Multiple chemical information from the thickness shear mode acoustic wave sensor in the liquid phase*, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 1158-1168.
19. Sauerbrey, G.; *Z Phys*, 155 (**1959**) 206
20. Nomura, T; Okuhara, M; *Anal. Chem. Acta*, **1982**, 142, 281.
21. Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chim. Acta* **1993**, 282, 505-515.



### **3. PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS SELECTIVAS DE IÕES**





### **3. PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS SELECTIVAS DE IÕES**

A deposição de filmes sobre os cristais de quartzo em situações em que o analito não interage com os seus eléctrodos, ou em que a resposta obtida não é selectiva, é uma prática corrente. Assim, na actualidade já se conhece uma vasta gama de revestimentos específicos para as mais variadas situações.

A aplicação de membranas líquidas baseadas no princípio dos eléctrodos selectivos de iões representa um exemplo de uma técnica de revestimento bem estabelecida e que será alvo desta dissertação.

#### **3.1. Membranas Selectivas**

##### **3.1.1. Mecanismo de resposta**

A teoria inerente à resposta de eléctrodos selectivos com membranas poliméricas foi estabelecida há já muito tempo, sabendo-se actualmente que a presença de locais de troca de iões é um aspecto crucial para o funcionamento destes sensores. Ora, da mesma forma que se pode monitorar iões relevantes com eléctrodos de membranas poliméricas, também é possível preparar estes filmes com o intuito de serem utilizados como revestimentos de uma QCM. O mecanismo de resposta é idêntico, de modo que o sensor responde ao ião alvo e usualmente abrange uma extraordinária gama de sensibilidade.

### **3.1.2. Selectividade**

Enquanto que a permeoselectividade da membrana é garantida pelas suas propriedades de troca de ião e pela hidrofobicidade, é a complexação selectiva do ião analito por um ligando, o chamado ionóforo, que assegura que a membrana responda selectivamente ao ião alvo dentro de uma matriz complicada [1].

A selectividade é assim um dos aspectos cruciais do sensor, uma vez que indica a possibilidade de se medir com segurança e rigor um dado analito. Tendo em conta que este parâmetro se encontra intimamente ligado à composição da membrana selectiva importa ajustar as concentrações dos diferentes componentes assim como a escolha destes.

#### **3.1.2.1. Constituição das membranas**

A resposta da membrana é altamente influenciada pelo tipo de matriz polimérica e pelas quantidades dos componentes utilizados na sua preparação.

As membranas poliméricas com vista a serem usadas como revestimentos dos eléctrodos de cristais piezoeléctricos de quartzo obtêm-se habitualmente adicionando (num dado solvente) um polímero, um plastificante e um agente complexante (o ionóforo) selectivo para o ião em estudo. Por vezes, é ainda acrescentado um sal lipofílico (ou permutador de iões).

#### **A matriz polimérica**

A matriz polimérica mais utilizada na preparação de membranas selectivas é o policloreto de vinilo (PVC). O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade e a sua grande versatilidade atribui-se principalmente à capacidade de incorporação de aditivos. A presença de cloro na estrutura molecular do PVC confere-lhe alta polaridade, o que faz com que estejam presentes interacções do tipo dipolo ao longo das cadeias, o que provoca atracção electrostática forte entre as moléculas de PVC. Daqui resulta, à temperatura ambiente, um polímero rígido, com baixa elongação e com tendência à fragilidade [2,3]. A alta polaridade do PVC aumenta contudo a sua afinidade e permite a sua mistura com uma grande gama de aditivos. De acordo com os componentes escolhidos e a dosagem aplicada, é possível o PVC ter suas características alteradas dentro de um largo conjunto de propriedades, variando desde o rígido ao extremamente flexível, tornando-o muito versátil.

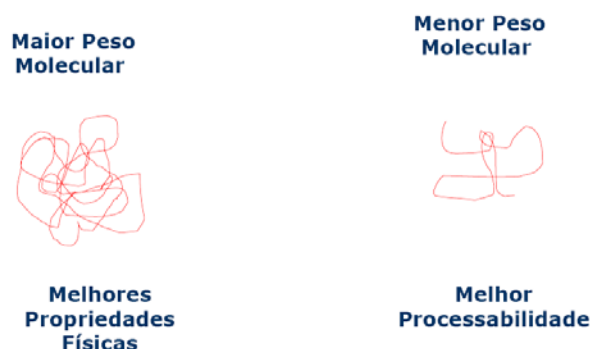
No entanto, o PVC não é o único polímero apropriado para membranas selectivas. Para além de ter a solubilidade necessária, para que um polímero seja considerado adequado para uma matriz selectiva, o factor mais importante é que a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) deve estar abaixo da temperatura ambiente. Com polímeros com elevada  $T_g$  (por exemplo, PVC de alto peso molecular tem  $T_g \approx 80^\circ$ ) devem então ser usados plastificantes, enquanto que os que têm valores baixos de  $T_g$  podem ser usados sem adição destas substâncias, evitando deste modo o problema da remoção do plastificante mas implicando também a perda de possibilidade de modificar as selectividades iónicas por variação do plastificante. Como este fenómeno assume uma importância considerável no que diz respeito às propriedades das membranas, será analisado em detalhe no capítulo seguinte.

Uma série de outros polímeros foi igualmente estudada e apesar de o polímero ter apenas um pequeno efeito no desempenho da membrana, investigações mais detalhadas mostraram que ele não é somente uma matriz inerte mas que pode na verdade influenciar várias propriedades da membrana. Por exemplo, os plastificantes mais utilizados são o DOS e o NPOE que isolados têm constantes dieléctricas de 4,2 e 21, respectivamente, mas os valores correspondentes numa situação em que se prepara uma membrana com 33% de PVC são 4,8 e 14 [1]. Nesta situação, um sal presente quando a membrana contém NPOE dever-se-á dissociar devido à elevada constante dieléctrica do plastificante, mas se em vez deste houver DOS, a dissociação do sal em estudo é impedida.

#### O peso molecular do polímero

As propriedades finais dos polímeros dependem muito dos respectivos pesos moleculares médios, da largura e da forma da distribuição de peso molecular, sendo que estes factores são geralmente controlados na produção do polímero. De uma forma geral, peso molecular assim como distribuição de peso molecular e teor de ramificações assumem importância significativa na processabilidade de um polímero. Na prática, e à luz do presente trabalho, importa saber que embora o polímero de menor peso molecular tenha maior processabilidade é o de maior peso aquele que apresenta as melhores propriedades físicas, nomeadamente tensão e resistência mecânica (resistente à quebra, isto é, mais rígido) [11, 12].

Na figura 3.1 encontra-se um esquema que relaciona o peso molecular com as propriedades do polímero.



**Figura 3.1** Peso molecular de polímeros

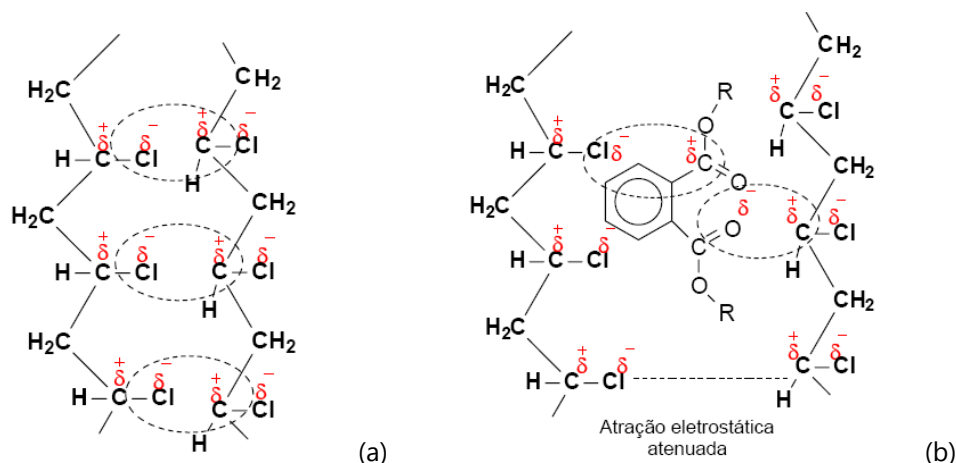
Conforme se diminui o peso molecular a capacidade de aceitar mais carga será também menor e além disso prevê-se que ao polímero de peso molecular mais elevado corresponda maior estabilidade térmica [12].

### **O plastificante**

Dos aditivos que podem ser incorporados ao PVC, destacam-se os plastificantes. De modo geral, plastificante é uma substância que, adicionada a um material polimérico, modifica importantes propriedades do mesmo, tais como: flexibilidade, módulo de elasticidade, dureza, viscosidade e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [10]. Na prática, a inclusão de um plastificante serve para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. A actuação do plastificante ocorre ao nível da separação das macromoléculas, em que o efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, o que significa um aumento da flexibilidade do polímero, que por sua vez está relacionado com a diminuição da  $T_g$ . O efeito global da adição do plastificante é o aumento da permeabilidade e selectividade. Este parâmetro adquire assim elevada importância, sendo utilizado no planeamento de processos e produtos envolvendo polímeros, porque permite prever o comportamento de um certo material a uma determinada temperatura estando ainda correlacionada com as propriedades mecânicas e térmicas dele.

Existem essencialmente duas teorias que explicam a acção do plastificante sobre o PVC: a teoria da lubrificação e a teoria do gel. A primeira hipótese surge a partir do trabalho de Kirkpatrick e considera que o plastificante actua como um lubrificante, reduzindo o atrito intermolecular existente entre as cadeias poliméricas ou em segmentos das mesmas. Já a teoria do gel, segundo Doolittle, diz que o plastificante actua sobre as interacções dipolo-dipolo, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. O enfraquecimento

dessas interações ocorre devido ao posicionamento das moléculas de plastificante entre as cadeias do polímero, levando ao aumento da distância que as separa [10]. A figura 3.2 dá conta da interacção ao nível das cadeias de PVC não plastificado e mostra a representação de cadeias poliméricas plastificadas de acordo com uma das teorias existentes.



**Figura 3.2** (a) Interação dipolo-dipolo entre cadeias de PVC não plastificadas; (b) mecanismo de plastificação do PVC segundo Doolittle (retirado da referência 10)

Em membranas selectivas, a escolha de um plastificante em detrimento de outro deve ser feita tendo em conta as características estruturais do plastificante com a finalidade de se obter a maior interacção entre ele e o ião a ser imobilizado. Assim, o plastificante deve ser estável, quimicamente inerte, apresentar viscosidade e constante dielétrica adequadas, solubilizar o ionóforo e restantes componentes da membrana [5]. Em termos práticos, com solventes mais polares (NPOE, por exemplo) os iões divalentes são preferidos em relação aos monovalentes [1].

A adição de plastificantes implica a possibilidade de formação de pares iónicos, influencia a selectividade, a sensibilidade e limite de detecção das membranas devido à variação da energia livre de interacção de iões electroactivos e ionóforo em matrizes poliméricas [5]. A natureza do plastificante influencia a constante dielétrica da membrana, a mobilidade do ionóforo molecular e o estado do ligando [8].

O tempo de resposta da membrana é altamente influenciado pela presença do plastificante, sendo tanto menor quanto maior for a quantidade deste aditivo. Esta redução dos tempos de resposta deve-se às rápidas interações dos iões com o inóforo na membrana. Membranas não plastificadas têm um tempo de resposta maior devido à menor flexibilidade das

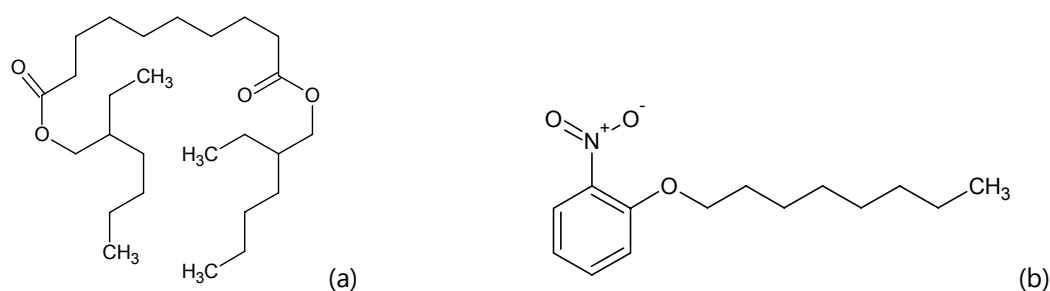
cadeias do polímero e à menor velocidade das reacções de troca entre ionóforo na membrana e iões em solução [5].

Na tabela 3.1 estão reunidas algumas das propriedades dos plastificantes utilizados neste trabalho (DOS e NPOE).

**Tabela 3.1** Algumas propriedades dos plastificantes utilizados a 298 K [7]

Propriedade	DOS	<i>o</i> -NPOE
Massa molar ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	426,68	251,33
Viscosidade ( $10^{-3}$ Pa.s)	18,0	13,8
Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) a 293 K	0,914	1,041
Constante dieléctrica	4,2	21

Na figura 7.3 estão representadas as estruturas dos plastificantes DOS e NPOE.



**Figura 7.3** Estrutura dos plastificantes: (a) DOS; (b) *o*-NPOE

O DOS e o *o*-NPOE são dois plastificantes muito comuns na preparação de membranas selectivas a iões. O plastificante não polar DOS difere consideravelmente do NPOE, cuja polaridade está associada ao anel aromático e à presença do grupo nitro. No caso do DOS a interacção do PVC com o plastificante influencia significativamente o comportamento dieléctrico do PVC. DOS e NPOE diferem grandemente no valor das constantes eléctricas e, embora este factor não seja o único a justificar as respostas obtidas é, sem dúvida, um dos mais significativos. Lindner et al, mostraram que a interferência de aniões em sensores que respondem a catiões monovalentes pode ser quase eliminada usando plastificantes com baixa constante dieléctrica, observando que a membrana plastificada com DOS teve uma menor interferência aniónica comparada com a membrana de NPOE [17].

Simon e Kusy descobriram que membranas plastificadas com NPOE apresentam maior rigidez e a mais baixa resistência e ductilidade comparadas com membranas revestidas com DOS [4].

### **Ionóforo**

Os ionóforos ou transportadores de iões, como também são conhecidos, têm como função tornar a membrana selectiva para um certo ião e podem ser divididos em três categorias: (i) permutadores de iões, (ii) transportadores neutros e (iii) transportadores electricamente carregados. Os ionóforos pertencentes às duas últimas categorias apresentam um padrão de selectividade diferente dos do primeiro grupo devido às propriedades de complexação do ionóforo.

Uma vez que a maior parte dos ionóforos são neutros quando estão descomplexados e os complexos que formam têm a mesma carga que o ião analito, as respectivas membranas requerem a incorporação adicional de sais lipofílicos de carga oposta de modo a assegurar a permeoselectividade.

O terceiro grupo de ionóforos é o representado pelas metaloporfirinas, que se distingue dos ionóforos neutros pela existência de carga eléctrica quando estão descomplexados. Quando ligados selectivamente ao analito, por ligação axial do centro metálico, estes ionóforos adquirem carga zero.

Mais recentemente concluiu-se que nem sempre é possível englobar um ionóforo numa destas duas categorias pelo facto de alguns apresentarem comportamento distinto. Daqui surge o primeiro dos três grupos considerados.

Gupta et al, mostraram que membranas com elevada quantidade de ionóforo vêem o seu comportamento comprometido uma vez que em excesso pode induzir fortes interacções entre as cadeias poliméricas e o próprio ionóforo, diminuindo a mobilidade dos segmentos [5].

### **Sal lipofílico**

Em situações em que se utilizam ionóforos neutros, que adquirem a mesma carga que o ião analito quando se complexam a ele, recorre-se habitualmente à adição de sais lipofílicos. Na prática, sais alcalinos de derivados tetrafenilborados são usados em membranas selectivas para cationes e sais de tetrafenilamónio para membranas selectivas para aniões [1]. A adição de um sal

lipofílico é recomendada e apresenta-se como uma prática vantajosa. Por exemplo, a adição de um sal de tetrafenilborato a uma membrana selectiva para um catião permite reduzir a interferência de aniões que possam estar presentes (aumentando a selectividade), ao mesmo tempo que diminui os tempos de resposta [2, 16, 17]. Analogamente, sais de catiões lipofílicos são usados como aditivos em membranas selectivas a aniões, principalmente para neutralizar impurezas e induzindo desse modo permeosselectividade para aniões [16].

Os sais lipofílicos induzem eles próprios uma resposta selectiva em casos em que não há existência de ionóforo ou a sua quantidade é insuficiente. Contudo, tendo em conta que o PVC como parte integrante da matriz da membrana já possui impurezas iónicas com propriedades de troca de catiões, filmes selectivos para catiões são habitualmente funcionais sem a adição dos tais locais iónicos. Todavia, nesta situação o sensor apresenta uma selectividade e um tempo de vida deficientes. Também no caso de ionóforos electricamente carregados, que adquirem carga zero quando complexados, a permeosselectividade consegue-se sem adição de sal lipofílico.

Pode-se ainda dizer que Ye *et al.* investigou a adição de um sal lipofílico, KTpCIPB, em membranas plastificadas (PVC/DOS = 1/2 em peso), concluindo que a incorporação deste sal serve, nesta situação também, para diminuir a resistência das membranas plastificadas com DOS e para otimizar a selectividade [4].

O sal lipofílico tem, como todos os outros elementos da membrana, um tempo de vida finito devido à sua decomposição química [16].

### **3.1.2.2. Concentrações dos componentes na membrana**

As respostas observadas não dependem apenas do tipo de polímero, ionóforo e plastificante usados no fabrico das membranas mas também pode depender do peso molecular do polímero e das quantidades dos diferentes elementos. As membranas baseadas em matriz de PVC devem conter cerca de 70% em peso de plastificante e 30% de polímero. A quantidade de ionóforo necessária é de apenas 1 a 3% e está incluída na quantidade de plastificante [3]. Estas quantidades são contudo variáveis e há quem utilize 5% de ionóforo [13, 14] e mesmo 6% [15].



Filmes com a composição descrita no parágrafo anterior apresentam propriedades físicas óptimas e garantem mobilidades elevadas dos seus constituintes [1]. Bakker *et al.* mostrou que a redução de plastificante (DOS e o-NPOE) de 67% para 20% implica um aumento da resistência da membrana levando à redução das mobilidades [1]. Nesta situação os coeficientes de difusibilidade dos ionóforos e dos complexos por eles formados diminuem significativamente, passando de cerca de  $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (ou menos ainda) [7].

Yang *et al.* mostrou também que a adição de mais plastificante aumenta a velocidade das respostas, no entanto diminui ligeiramente a gama de linearidade e as propriedades mecânicas das membranas tornam-se piores. A membrana fica demasiado macia e pode-se facilmente quebrar, para além de que o seu próprio desempenho pode ficar comprometido [6]. Yang *et al.* demonstrou que uma composição óptima seria de 30% de PVC, 67% de plastificante e 3% de ionóforo (com adição de sal lipofílico).

A adição do sal lipofílico em excesso relativamente ao ionóforo não é aconselhável dado que, dependendo do tipo de sal, pode ocorrer perda da selectividade [17]. Meier *et al.* aponta uma composição ideal para a membrana: no caso de sensores para catiões monovalentes devem ser incorporadas pequenas quantidades de sal enquanto para sensores para catiões divalentes se deve usar uma razão molar sal/ionóforo de 0,7.

### **3.2. Aplicação de membranas em microbalanças**

Actualmente, a aplicação de membranas líquidas como sensores químicos ultrapassa o conceito dos eléctrodos selectivos de iões. Dadas as suas excepcionais propriedades podem ser também utilizadas como revestimentos de cristais piezoeléctricos em situações em que o analito não interage directamente com os seus eléctrodos ou em que a resposta obtida não é satisfatória, devido aos interferentes. Neste caso particular de revestimento, as amostras devem ser aquosas para evitar a contaminação ou a dissolução da membrana.

O uso deste tipo de membranas como prática de revestimento abre uma possibilidade interessante, que é a de controlar a selectividade dos sensores de massa. Os filmes depositados apresentam igualmente elevada sensibilidade e oferecem uma grande estabilidade, podendo um cristal revestido ser utilizado por várias semanas.

### 3.3. Referências bibliográficas

1. Bakker, E.; Bühlmann, P.; Prestsch, E.; *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 3083-3132.
2. Schaller, U.; Bakker, E.; Prestsch, E.; *Chem. Rev.*, **1995**, 67, 3123-3132.
3. Cattrall, R. W.; *Chemical Sensors*, Oxford Chemistry Publications, **1997**.
4. Ye, Q.; Borbély, S.; Horvai, G.; *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 4313-4320.
5. Gupta, K. C.; Jeanne D'Arc, M.; *Talanta*, **2000**, 52, 1087-1103.
6. Yang, X.; Hibbert, D. B.; Alexander, P. W.; *Analytica Chimica*, **1998**, 372, 387-398.
7. Ammann, D.; Morf, W. E., Anker, P.; Meier, P. C., Pretsch, E.; Simon, W.; *Ion-Selective Electrode Rev.*, **1983**, Vol. 5, 3-92.
8. Gupta, V.; Chandra, S.; Mangla, R.; **2002**, 86.
9. Arie Ram, *Fundamentals of Polymers Engineering*, Plenum Press, USA, **1997**.
10. [www.labpol.com.br](http://www.labpol.com.br) (consultado em **2007**)
11. [www.flexglobal.com.br](http://www.flexglobal.com.br) (consultado em **2007**)
12. [www.aniq.org.mx](http://www.aniq.org.mx) (consultado em **2007**)
13. Mousavi, M. F. et al, *Sensors and Actuators B*, 73 (**2001**) 199-204
14. Gomes, M. T. S. R.; et al; *Talanta* 59 (2003) 247-252
15. Javanbakht, M. et al, *Analytica Chimica Acta*, 408 (**2000**) 75-81
16. Rosatzin, T.; et al; *Analytica Chimica Acta*, 280 (**1993**) 197-208
17. Lindner, E.; et al; *Analytical Chemistry*, 60 (**1988**) 296-301

## **4. TRANSIÇÃO VÍTREA**



## **4. TRANSIÇÃO VÍTREA**

As propriedades físicas dos materiais poliméricos mudam significativamente com as variações de temperatura e em algumas situações pode mesmo ocorrer mudanças químicas irreversíveis ou degradação do polímero. Assim, o estudo do comportamento de certo material a uma dada temperatura assume um papel importante no planeamento de processos e produtos poliméricos.

Neste capítulo dar-se-á ênfase à temperatura de transição vítrea que se encontra directamente correlacionada com as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros, que se assumem como aspectos fulcrais na preparação de membranas selectivas a iões.

### **4.1. Conceitos fundamentais**

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é definida como a temperatura abaixo da qual o polímero não possui energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais. Isto significa que a este valor de temperatura ocorre a passagem do estado vítreo para um estado maleável, sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela caracterização da Temperatura de Transição Vítrea [1,2].

Esta transição observa-se em sólidos amorfos, como vidros e polímeros, e trata-se de um processo endotérmico (que ocorre com absorção de calor). A  $T_g$  é determinada pela análise térmica diferencial, sendo esse procedimento analisado com maior detalhe no próximo capítulo.

#### **4.2. Efeito da temperatura nas propriedades de polímeros**

Os materiais poliméricos experimentam mudanças significativas nas propriedades físicas com as variações de temperatura. Do mesmo modo, as membranas selectivas de matriz de PVC tornam-se duras e quebradiças em baixas temperaturas e a altas temperaturas experimentam um amolecimento acentuado, podendo até sofrer mudanças químicas irreversíveis ou degradação do polímero.

No estado vítreo o polímero exhibe um amortecimento baixo, a faixa de deformação linear é pequena e grandes deformações podem levar à ruptura. Consequentemente, as membranas são utilizadas em temperaturas superiores à vítrea, sendo que esta última corresponde ao amortecimento máximo da membrana.

A temperaturas acima da vítrea o polímero (e da mesma forma, a membrana) é flexível e macio, sendo que os segmentos moleculares estão livres para se moverem. No entanto, quando se trabalha a valores muito acima da  $T_g$  pode ocorrer fusão de segmentos moleculares ou decomposição do polímero [3].

#### **4.3. Transição vítrea e membranas selectivas**

Quando se preparam membranas selectivas, deve-se ter o cuidado de se trabalhar acima da temperatura de transição vítrea de modo a garantir que a operação ocorra na condição de maior mobilidade das cadeias. Tendo em conta este factor e de que é necessário que essa temperatura de transição esteja abaixo da temperatura ambiente, a adição de plastificantes serve como forma de conseguir uma diminuição dos valores da  $T_g$ . A diminuição da temperatura de transição vítrea ocorre porque os plastificantes actuam entre as cadeias poliméricas afastando-as uma das outras, sendo que este afastamento reduz as forças de atracção intermolecular secundárias, aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando-as. Esta lubrificação molecular reduz o nível energético necessário para dar mobilidade à cadeia toda, consequentemente reduzindo a temperatura de transição vítrea do polímero [1].

Nas membranas selectivas com matriz em PVC, a  $T_g$  que ocorre a cerca de 80°C (para o PVC rígido, não plastificado) reduz drasticamente quando a concentração de plastificante aumenta. Segundo Júnior, a temperatura de transição vítrea deste polímero pode mesmo atingir temperaturas negativas para concentrações mais elevadas de plastificante [1,4].

#### **4.4. Considerações finais**

O desempenho das membranas selectivas de iões depende de diversos factores como natureza química do polímero, sua estrutura, peso molecular, entre outros. Alguns deles são influenciados pela temperatura de tal forma que é necessário ter especial atenção com a gama de temperaturas à qual se trabalha. No caso das membranas selectivas é fundamental operar acima da temperatura de transição vítrea que deverá estar abaixo da ambiente, pois só assim se reúnem as condições óptimas para o bom desempenho da membrana.

O aumento da flexibilidade das membranas está directamente relacionado com a redução da temperatura de transição vítrea, que se consegue por adição de plastificantes.

A  $T_g$  é deste modo um importante parâmetro nas áreas de processamento, pesquisa e desenvolvimento de materiais. Ela tem uma grande influência nas propriedades específicas desses materiais, e como é característica para cada um deles, surge igualmente como uma excelente ferramenta para identificação.

#### **4.5. Referências bibliográficas**

1. Yoshiga, A.; Toffoli, S. M.; Wiebeck, H.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2004**, vol. 14, número 003, 134-141.
2. <http://www.micronal.com.br> (consultado em **2007**).
3. <http://www.poliuretanos.com.br> (consultado em **2006**).
4. Jr., A. R. et al.; *Tecnologia do PVC*, Braskem, São Paulo, **2002**.





## **5. CALORIMETRIA DE VARRIMENTO DIFERENCIAL**



## 5. CALORIMETRIA DE VARRIMENTO DIFERENCIAL

A análise térmica reúne um grupo de práticas que medem as propriedades físicas de uma substância em função da temperatura. Deste conjunto fazem parte técnicas como calorimetria de varrimento diferencial (DSC), análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TGA), análise termomecânica (TMA) e análise mecânica dinâmica (DMA).

A análise térmica permite retirar das amostras informação como temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão, capacidade calorífica ( $C_p$ ) e diagramas de fase. É igualmente possível caracterizar os materiais em estudo em termos de comportamento viscoelástico, estabilidade térmica, oxidação, etc., assim como identificar minerais, argilas, polímeros e outros produtos [1].

Na situação em que se pretende determinar a temperatura de transição vítrea, uma ou mais técnicas mencionadas anteriormente podem ser utilizadas. A DMA ou a TMA caracterizam a  $T_g$  por propriedades físicas como módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica, respectivamente, mas é a DSC o método clássico e "oficial" para determinar a temperatura de transição vítrea [2].

Neste capítulo, é apresentada a técnica de calorimetria de varrimento diferencial como método de determinação da  $T_g$ , parâmetro cujo valor é importante conhecer quando se utilizam polímeros, nomeadamente em membranas selectivas de iões.

## 5.1. Conceitos fundamentais da DSC

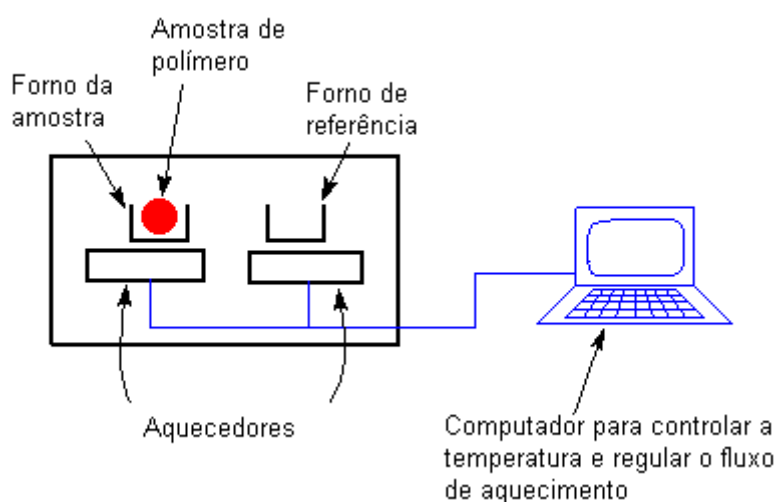
### 5.1.1. Definição

A calorimetria é definida como a parte da física que estuda as trocas de calor entre os corpos e as suas medidas, sendo o calorímetro um instrumento utilizado na medição de calor envolvido numa mudança de estado de um sistema. Tal pode envolver uma mudança de fase, de temperatura, de pressão, de volume, de composição química ou qualquer outra propriedade associada com trocas de calor. O calorímetro de varrimento diferencial, é por sua vez um aparelho em que a temperatura no sistema calorimétrico ou a temperatura na vizinhança pode variar de forma linear ou isotérmica, podendo ser programada ao longo do tempo [4].

### 5.1.2. Princípio de funcionamento

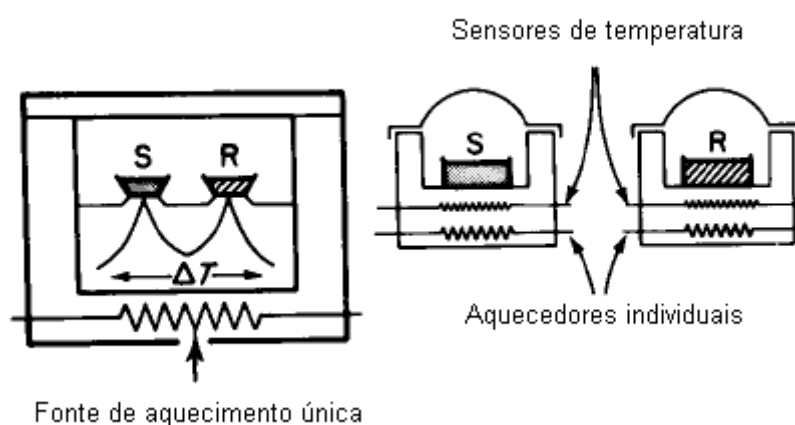
A calorimetria de varrimento diferencial é um tipo de análise térmica que regista o fluxo de calor em função da temperatura, permitindo deste modo estudar as mudanças que ocorrem num composto quando este é aquecido. A DSC permite obter várias informações da amostra, no entanto, e de acordo com o que vem sendo apresentado na presente monografia tem especial interesse focar a DSC como técnica de determinação da  $T_g$ .

Na figura 5.1 vê-se um esquema do aparelho de DSC e na figura 5.2 as representações de diferentes tipo de aparelhos.



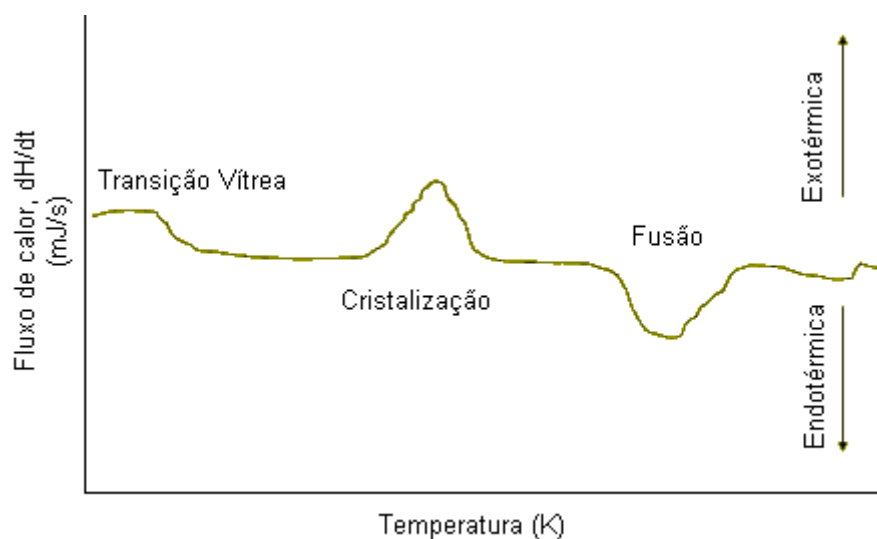
**Figura 5.1** Esquema do aparelho de DSC [adaptado da referência 6]

O princípio de funcionamento do método baseia-se no aquecimento simultâneo de dois fornos independentes a uma velocidade específica. Numa dessas câmaras é colocada a amostra em estudo e na outra um padrão termicamente inerte (a chamada referência) e é necessário manter um diferencial de temperatura nulo entre ambas as câmaras. A configuração do aparelho deverá ser parecida com o esquema apresentado na figura 5.1, podendo, no entanto, existir algumas variações: o aquecimento pode ser feito por acção de uma única fonte de calor, e portanto comum aos dois fornos, ou por acção de aquecedores individuais (figura 5.2).



**Figura 5.2** Tipos de DSC [adaptado da referência 3]

A temperatura de cada um dos recipientes é monitorizada e o aquecimento é efectuado – electricamente, por exemplo – a cada forno de forma a manter a temperatura igual nos dois. Assim, quando ocorrem reacções ou transformações endotérmicas ou exotérmicas durante o aquecimento, torna-se necessário fornecer ou retirar energia a um dos fornos, registando-se o fluxo de calor em função da temperatura. Na figura 5.3 encontra-se uma representação gráfica característica de uma DSC.

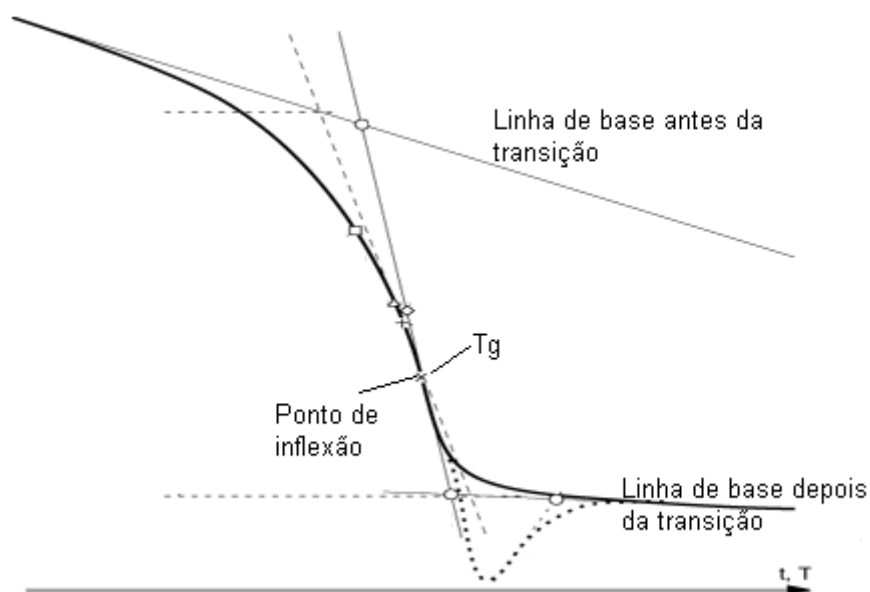


**Figura 5.3** Esquema de um resultado de uma DSC [adaptado da referência 1]

De acordo com as absorções e libertações de calor, observam-se variações na linha de base evidenciando a ocorrência de reacções químicas ou transformações físicas, como fusão ou cristalização, etc.

### DSC e Transição Vítrea

Como já foi dito anteriormente, a transição vítrea é um método de caracterizar uma propriedade de um material polimérico, sendo a técnica de DSC uma óptima ferramenta para a obtenção da  $T_g$ . A DSC define este parâmetro como uma mudança na capacidade calorífica devido à passagem da matriz polimérica do estado vítreo para um estado maleável ou borrachoso. Por se tratar de uma transição endotérmica de segunda ordem, a transição vítrea aparece no gráfico como um degrau e não como um pico. Na figura 5.4 mostra-se uma curva típica de DSC.



**Figura 5.4** Curva de DSC: análise da  $T_g$  [adaptado da referência 2]

A determinação da  $T_g$  é obtida com ajuda de duas rectas traçadas paralelamente às linhas de base antes e depois da transição. O ponto de inflexão observado na curva de DSC é considerado como o valor de temperatura de transição vítrea.

A  $T_g$  também é um fenómeno cinético: quanto maior a razão de aquecimento aplicada, melhor será a representatividade da  $T_g$  na curva DSC, ou seja, o degrau característico (mudança de  $C_p$ ) é mais acentuado.

### 5.1.3. Aplicações

A DSC permite, entre outras coisas, determinar temperaturas de transição vítrea, de cristalização, de fusão e de Curie<sup>1</sup>, além de fornecer dados sobre a estabilidade térmica de compostos. Permite achar o grau de cristalinidade de um polímero, determinar diagramas de equilíbrio, o calor de reacção, o grau de pureza de um composto, quantificar componentes e estudar reacções de oxidação/redução.

<sup>1</sup> *Temperatura de Curie*: valor de temperatura acima da qual os condutores perdem suas propriedades magnéticas.

## 5.2. Amostras e condições de operação

As amostras para calorimetria de varrimento diferencial são sólidas e geralmente são utilizadas em quantidades entre 5 a 20 mg.

O intervalo de temperaturas a testar e a velocidade de aquecimento/arrefecimento influenciam fortemente o tempo de cada ensaio, podendo este variar entre alguns minutos e cerca de uma hora.

Nos programas de temperatura são habitualmente usadas velocidades de aquecimento entre 10 e 20°C/min mas em certos aparelhos são possíveis taxas de aquecimento entre 0,01 e 500°C/min. A gama de temperaturas pode ir de -170 a 730°C [1].

## 5.3. DSC: Factores que perturbam a medição da $T_g$

A determinação da temperatura de transição vítrea por calorimetria de varrimento diferencial é largamente afectada por diversos factores desde instrumentais até característicos da amostra. Nas tabelas 5.1 e 5.2 estão reunidas algumas das causas mais importantes.

**Tabela 5.1** Factores instrumentais que afectam os resultados da DSC na medição da  $T_g$

---

### Instrumentais

---

Material e geometria do porta-amostras

Atmosfera do forno

Tipo e tamanho do forno

Taxa de aquecimento e arrefecimento

(maiores velocidades provocam maiores temperaturas e menores resoluções)

---



**Tabela 5.2** Factores característicos da amostra que afectam a DSC na medição da  $T_g$ **Amostra**

Massa molecular

Rigidez / Flexibilidade da Cadeia Principal e adição de plastificantes

Tamanho das partículas

Copolimerização, ramificações e presença de grandes grupos laterais

Condutividade térmica e capacidade calorífica

Densidade

Simetria

Polaridade

Dilatação/contracção da amostra

Quantidade de amostra, carga, pontes de hidrogénio, etc.

**5.4. Vantagens e Inconvenientes**

As principais vantagens desta técnica passam pela utilização de quantidade reduzida de amostra, pela rapidez associada à análise e ainda pela possibilidade de se obter as informações necessárias para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reacção [5].

No entanto, a interpretação dos dados obtidos pode apresentar alguma dificuldade de modo que, em muitas situações, há a necessidade de recorrer a outros métodos para confirmação de resultados. Para além disso, o erro associado é relativamente elevado, variando habitualmente entre 3 e 5°C. A DSC necessita de calibração em toda a gama de temperaturas e podem ocorrer variações da linha de base durante as transições [1].

**5.5. Considerações finais**

A calorimetria de varrimento diferencial é uma técnica de análise térmica que se apresenta como uma boa escolha na determinação da temperatura de transição vítrea. Como este parâmetro é importante do ponto de vista das propriedades dos polímeros, a sua determinação é um aspecto a ter em conta quando se utilizam estes compostos, nomeadamente na preparação de membranas selectivas. Quando se pretende obter o melhor desempenho possível, conhecer o valor exacto da  $T_g$  é uma mais valia mas a verdade é que a DSC nem sempre proporciona informação fácil de interpretar, o que por vezes leva à necessidade de aplicar outros métodos.

## 5.6. Referências bibliográficas

1. <http://www.psrc.usm.edu> (consultado em **2006**).
2. <http://www.e-labo.com.br> (consultado em **2007**).
3. Bhadeshia, H. K. D. H.; *Differential Scanning Calorimetry*, University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy.
4. <http://pt.wikipedia.org> (consultado em **2006**).
5. Silva, G.; Mattos, E. C.; Nakamura, N. M.; Iha, K.; *Quim. Nova*, Vol. 27, Nº 6, **2004**, 889-891.
6. <http://www.pslc.ws> (consultado em **2006**).

## **6. INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

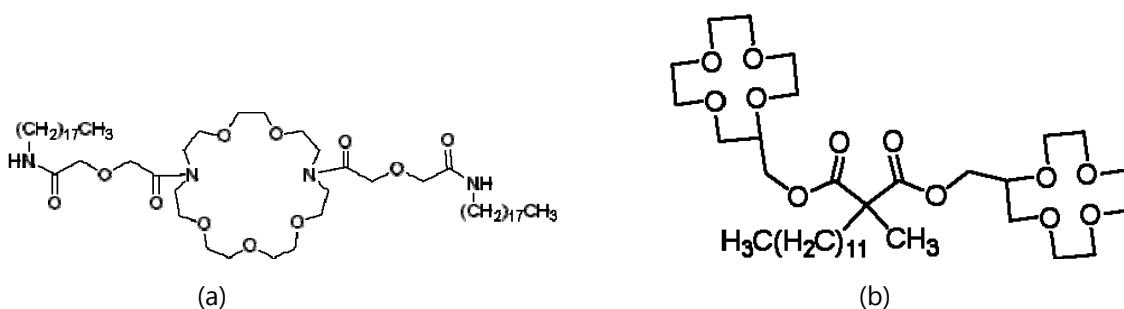


## 6. INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO ENXPERIMENTAL

A instrumentação, o arranjo experimental e as metodologias utilizadas foram mantidos ao longo de todo o trabalho, sendo descritos neste capítulo. Inclui-se ainda uma lista dos reagentes.

### 6.1. Reagentes

Os reagentes utilizados eram de qualidade analítica e foram usados tal como fornecidos, sem qualquer tipo de tratamento preliminar, para além da simples secagem sendo no texto explicitamente referida cada uma dessas situações. O azoto utilizado foi o Alphagaz da Ar Líquido. Na preparação das membranas foi utilizado tetrahydrofurano (THF) puríssimo (Riedel-de Haën 16212) e os restantes compostos eram todos eles da Fluka: Policloreto de vinilo (PVC) de alto peso molecular – Fluka 81392; PVC de baixo peso molecular – Fluka 81388; Bis(2-etilhexil)sebacato (plastificante DOS) – Fluka 84818; 2-Nitrofeniloctiléter (plastificante NPOE) – Fluka 73732; Tetrakis(4-clorofenil)borato de potássio (sal lipofílico KTpClPB) – Fluka 60591. Ionóforo V para cálcio – Fluka 21203 e Ionóforo VI para sódio – Fluka 71739. Na figura 6.1 mostram-se as estruturas dos dois ionóforos utilizados.



**Figura 6.1** Estrutura dos ionóforos: (a) ionóforo V para  $\text{Ca}^{2+}$ ; (b) ionóforo VI para  $\text{Na}^+$

Foram igualmente utilizados os sais de NaCl Pronalab 7647-14.5 e  $\text{CaCl}_2$  Panreac 131221. Estes últimos reagentes foram secos antes da sua utilização.

## 6.2. Preparação dos cristais

### 6.2.1. Lavagem dos cristais

Os cristais piezoeléctricos de quartzo utilizados eram de corte AT, de 9 MHz, polidos e cujas faces possuíam eléctrodos de ouro. Antes do revestimento com as membranas selectivas, os cristais eram lavados com água destilada, THF e acetona.

### 6.2.2. Preparação das membranas

Os aspectos comuns às várias membranas são indicados na tabela 6.1, expondo-se de seguida as particularidades de cada uma delas.

**Tabela 6.1** Proporções usadas na preparação das membranas selectivas

	Membranas para Cálcio	Membranas para Sódio
PVC	34,5%	33,0%
Plastificante	62,1%	62,0%
Ionóforo	3,4%	5,0%

As membranas foram preparadas em THF, adicionando-se PVC, de alto ou de baixo peso molecular, um plastificante - DOS ou NPOE - e o respectivo ionóforo para tornar o revestimento selectivo. Para cada ião analisado preparou-se também uma membrana à qual foi acrescentado sal lipofílico KTpCIPB na razão molar sal/ionóforo 60% para o cálcio e 22% para o sódio.

### 6.2.3. Revestimento dos cristais

As membranas preparadas revestiram apenas uma das faces dos cristais, uma vez que a outra face estava sempre em contacto com o ar. A deposição dos filmes sobre os eléctrodos fez-se utilizando uma micropipeta para colocação de uma gota sobre o eléctrodo do cristal que, por sua vez, era levado a um Spin Coater – Delta 10 BM – AL 200.1 por um período de 1 minuto

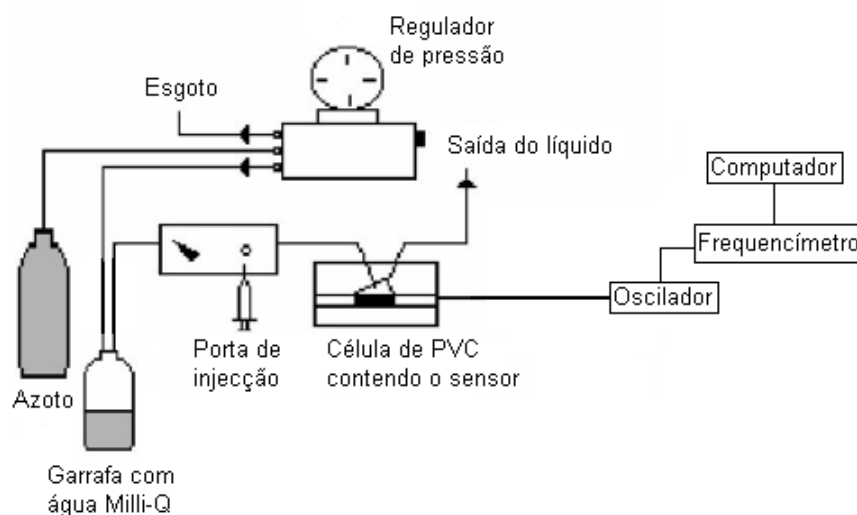
a uma velocidade de 200 RPM. A baixa velocidade de rotação escolhida justifica-se pela observação experimental de que velocidades superiores levavam a que certas membranas se espalhassem para fora dos eléctrodos, não os revestindo convenientemente. Após aplicação dos filmes, os cristais eram deixados a secar dentro de um exsicador.

### 6.3. Descrição das aparelhagens e metodologias

Foi utilizado um arranjo experimental no qual o cristal era ligado a um oscilador e procedeu-se à monitorização dos parâmetros eléctricos dos cristais com um analisador de redes/impedâncias. Neste subcapítulo serão descritas as duas aparelhagens, assim como a de DSC utilizada para determinar temperaturas de transição vítrea, importantes para o estudo das membranas preparadas.

#### 6.3.1. Microbalança de Cristais Piezoeléctricos

Na figura 6.2 está representada a montagem utilizada na análise de metais por injeção em fluxo. De forma simplista, a QCM é constituída por uma célula onde é colocado o cristal, um oscilador, um frequencímetro e um computador como meio de aquisição de dados.

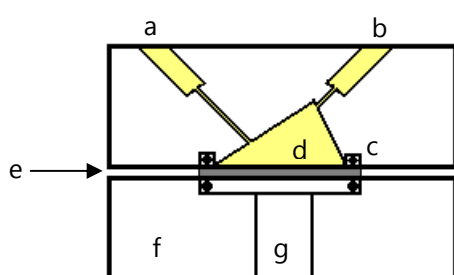


**Figura 6.2** Montagem experimental [adaptado da referência 2]

Depois de revestido, o cristal de quartzo era colocado dentro da célula de PVC, que se mostra na figura 6.3, entre dois o-rings. Água Milli-Q, era forçada a mover-se, por acção da pressão, desde uma garrafa até à célula contendo o cristal. O caudal de água servia para

estabelecer a linha de base. A pressão constante de azoto dentro da garrafa foi mantida com recurso a um regulador de pressão OMNIFIT 3101.

O cristal ficava alojado na célula de tal modo que os o-rings não só impediam que a superfície do cristal tocasse directamente na superfície rígida da célula mas também vedavam, impedindo a passagem do líquido para a face inferior. A geometria da célula permitia que uma das faces do sensor estivesse em contacto com o meio líquido e a outra em contacto com o ar. A cavidade da célula estava, além disso, desenhada de forma a reduzir a permanência de bolhas de ar, responsáveis por alterações na frequência de oscilação.



**Figura 6.3** Esquema de uma célula utilizada para cristais piezoelétricos em meio líquido: a) entrada do líquido, b) saída do líquido, c) o-rings, d) líquido, e) sensor piezoelétrico (a cinzento), f) corpo da célula, g) abertura para o exterior [1]

Os osciladores utilizados foram desenhados e montados no próprio laboratório e baseavam-se em inversores TTL; o frequencímetro responsável pela monitorização da frequência de oscilação do cristal era da marca Iwatsu SC – 7203 e estava conectado por um cabo GPIB a um computador.

Previamente a qualquer análise verificava-se a existência de bolhas tanto na célula como nos tubos de teflon que a ligavam à garrafa e as determinações só eram iniciadas depois da linha de base ficar estável. O valor de frequência era então registado e fazia-se passar pelo cristal a solução a analisar, injectando-a no fluxo de água. Anotava-se a diferença de frequência entre a linha de base e o mínimo observado após a injeção ( $\Delta f$ ). Entre medições passava-se água Milli-Q pela célula de modo a ser recuperada a linha de base inicial. O caudal de água Milli-Q utilizado era de 0,7 mL/min, a injeção era de 0,5 mL e os tempos de recuperação da frequência inicial eram de apenas alguns minutos (2 a 3 min).



### 6.3.2. Analisador de Impedâncias

Na figura 6.4 mostra-se uma fotografia do analisador de redes/impedâncias utilizado neste trabalho. O aparelho era um HP4395A com um kit de teste de impedâncias HP4361A acoplado e a sua utilização exigia a calibração eléctrica no início de cada conjunto de análises.



**Figura 6.4** Analisador de redes/impedâncias

O cristal piezoeléctrico de quartzo era ligado ao analisador de redes que aplicava, aos terminais do sensor, uma voltagem sinusoidal a várias frequências. Os parâmetros eléctricos foram lidos num intervalo de frequência da região de interesse do cristal. Inicialmente era imposto um intervalo entre 8 MHz e 10 MHz, que depois era apertado efectuando-se a determinação dos parâmetros com 100 kHz como intervalo de frequência. Para cada leitura era efectuado um varrimento de oitocentos e um pontos, com uma média de oito varrimentos.

### 6.3.3. Calorimetria de varrimento diferencial

Foi determinada a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das membranas em estudo, com o intuito de correlacionar as suas propriedades com as respectivas respostas ao metal. Para leitura da  $T_g$  usou-se um calorímetro de varrimento diferencial DSC Perkin Elmer, modelo Pyris 1, com sistema de arrefecimento por azoto líquido, Cryofill. Usou-se hélio como gás de purga, com um caudal de 20 mL/min. Foi estudada a gama de temperatura compreendida entre 25 e -170 °C, sendo a calibração de temperatura realizada com ciclopentano e ciclo-hexano.

As amostras foram fechadas em cápsulas de alumínio de 10 $\mu$ L, tendo-se usado uma cápsula vazia como referência. Para cada amostra foram efectuados dois ensaios independentes,

realizando-se em cada um dois ciclos de arrefecimento/aquecimento, a 10 °C/min, na gama de temperatura referida.

Foi igualmente determinada a temperatura de transição vítrea para filmes constituídos apenas por PVC. Este estudo realizou-se num calorímetro de varrimento diferencial DSC Perkin Elmer, modelo DSC7, para temperaturas compreendidas entre 15°C e 85°C, com a velocidade de varrimento de 25°C/min.

Foram usadas cápsulas de 10µL (uma cápsula vazia como referência), sendo a purga efectuada com um fluxo de 20 mL/min de azoto. A calibração de temperatura foi realizada com bifenilo (material de referência certificado LGC 2610) e ácido benzóico (material de referência certificado LGC 2606). Para cada amostra foram efectuados dois ensaios independentes.

#### **6.4. Microscópio Óptico**

Algumas das membranas preparadas foram analisadas ao microscópio óptico. O aparelho utilizado era um Olympus modelo BH<sub>2</sub> em modo de reflexão. A escala é mostrada no capítulo seguinte, em conjunto com as fotografias obtidas.

#### **6.5. Referências Bibliográficas**

1. Veríssimo, M.I.S. (Tese de Doutoramento), *Aplicações analíticas de sensores de massa baseados em diferentes substratos piezoeléctricos*, Universidade de Aveiro, Aveiro, **2003**.
2. Veríssimo, M.I.S.; Sensors and Actuators B, 118 (**2006**) 192-197.

## **7. RESULTADOS E DISCUSSÃO**



## **7. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

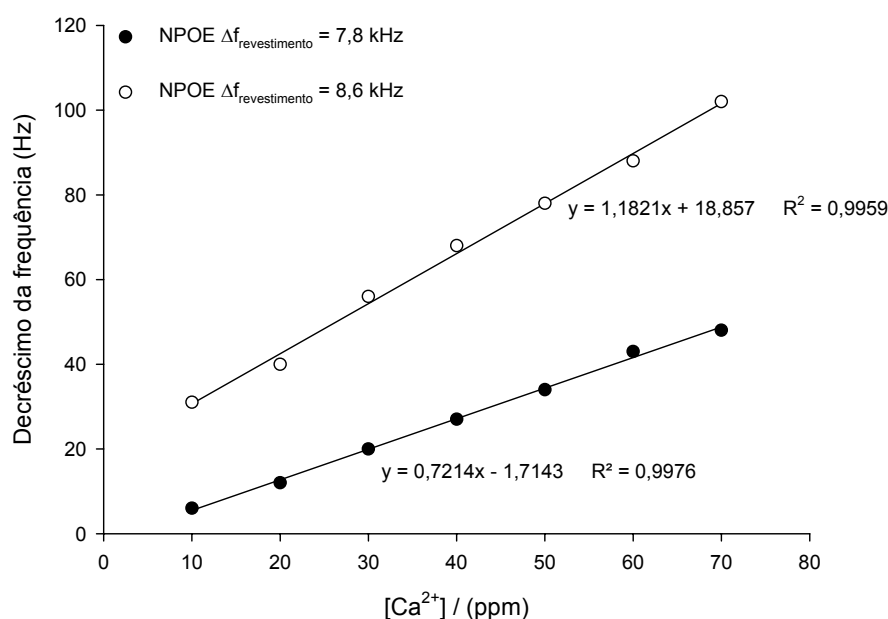
### **7.1 Introdução**

Membranas para cálcio e sódio com diferentes composições vão ser analisadas quanto à sensibilidade aos metais, que se irá tentar aqui correlacionar com as propriedades físicas das mesmas. Essas propriedades irão ser inferidas a partir de medidas dos parâmetros equivalentes do cristal piezoelétrico, de imagens de microscopia óptica e de medições calorimétricas.

### **7.2 A quantidade de revestimento**

A quantidade de revestimento que se adiciona a um cristal piezoelétrico é da máxima importância, uma vez que com ela varia a magnitude das respostas a uma determinada concentração de metal. Lembra-se que a variação da frequência é proporcional à massa depositada, o que significa que um maior valor de  $\Delta f$  geralmente implica maior massa de membrana aplicada.

Na figura 7.1 estão representadas as respostas de um mesmo tipo de membrana, selectiva a cálcio, com quantidades diferentes de revestimento no cristal.

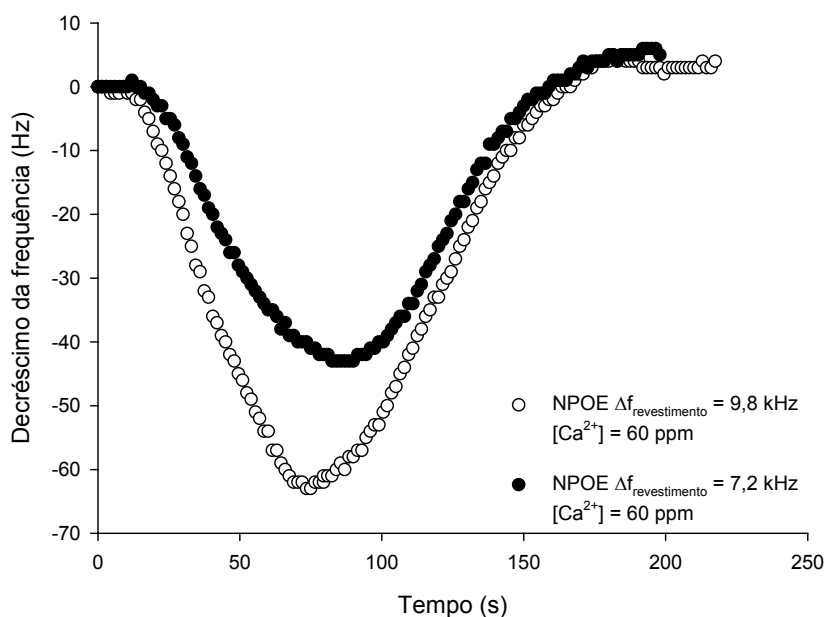


**Figura 7.1** Diferentes quantidades de revestimento para uma mesma membrana (34,5% PVC, 62,1% NPOE e 3,4% ionóforo)

Pela figura 7.1 facilmente se conclui que para um mesmo tipo de membrana, um maior revestimento implica maiores respostas, sendo, neste caso, a sensibilidade também maior. Este facto é facilmente compreendido se se pensar que se manteve, para cada metal, a percentagem de ionóforo na membrana e que membranas com maiores  $\Delta f$  terão consequentemente maior quantidade de ionóforo.

Assim, uma vez que se pretende estudar o efeito da composição da membrana nas respostas dos sensores, é imperativo que a quantidade de ionóforo seja sempre a mesma, tendo-se por isso revestido todos os cristais com quantidades de revestimento idênticas. A nível prático, este procedimento levantou um problema: com certas membranas estudadas, o cristal deixava de vibrar quando lhe era depositada uma massa relativamente elevada. Por esse motivo os cristais foram revestidos no sentido de se obter um  $\Delta f$  que, apesar de elevado, fosse fácil de atingir sem que os cristais deixassem de vibrar. Em todas as experiências foram aplicados revestimentos que produziram variações de frequência de  $9,6 \text{ kHz} \pm 0,2 \text{ kHz}$ .

Na figura 7.2 estão representados os sinais obtidos com duas membranas selectivas a cálcio, com quantidades de revestimento depositado diferentes, a uma mesma concentração de analito. Como era de esperar, o sinal maior foi conseguido com a membrana com maior quantidade de revestimento, ou seja, maior  $\Delta f_{\text{revestimento}}$ .



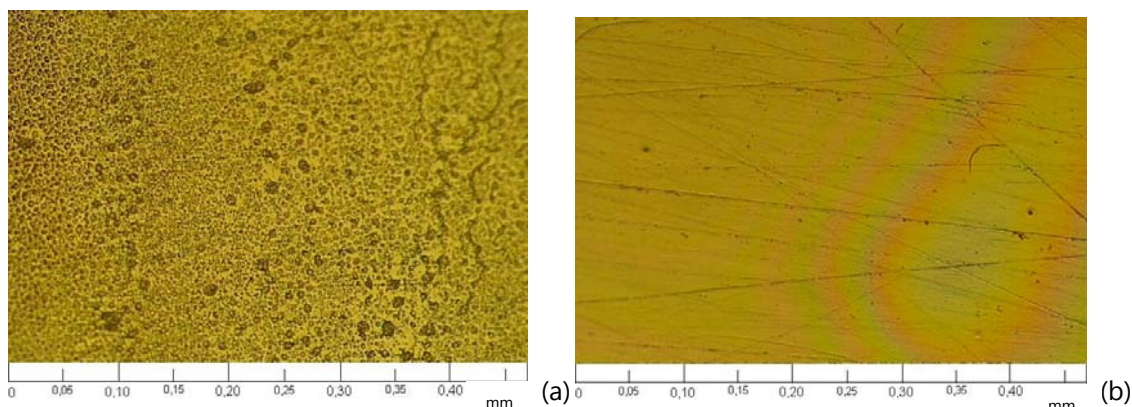
**Figura 7.2** Sinais ao  $\text{Ca}^{2+}$  para duas membranas com 34,5% PVC, 62,1% NPOE e 3,4% ionóforo e com quantidades de revestimento diferentes

A análise da forma dos sinais torna-se importante quando se quer estudar a velocidade de incorporação do metal na membrana selectiva assim como a sua saída. No que diz respeito aos sinais obtidos pelo método do oscilador pode dizer-se que, em todos os casos, a resposta foi rápida e reversível, como se pode comprovar pelo exemplo da figura 7.2.

### 7.3 Adição de plastificante ao polímero

As membranas preparadas para este estudo tinham como base o polímero PVC (de baixo peso molecular), ao qual foi adicionado um plastificante. Segundo a literatura, a inclusão de plastificantes vem alterar a estrutura do polímero, o que deverá aqui implicar alterações ao nível das características e das respostas das membranas criadas.

Na figura 7.3 mostram-se duas fotografias de membranas selectivas a sódio, uma à qual não foi adicionado qualquer plastificante (a) e outra com DOS (b). Ambas as membranas foram preparadas com o polímero base (PVC) dissolvido em THF e ao qual foi adicionado um ionóforo para tornar o revestimento selectivo a sódio.

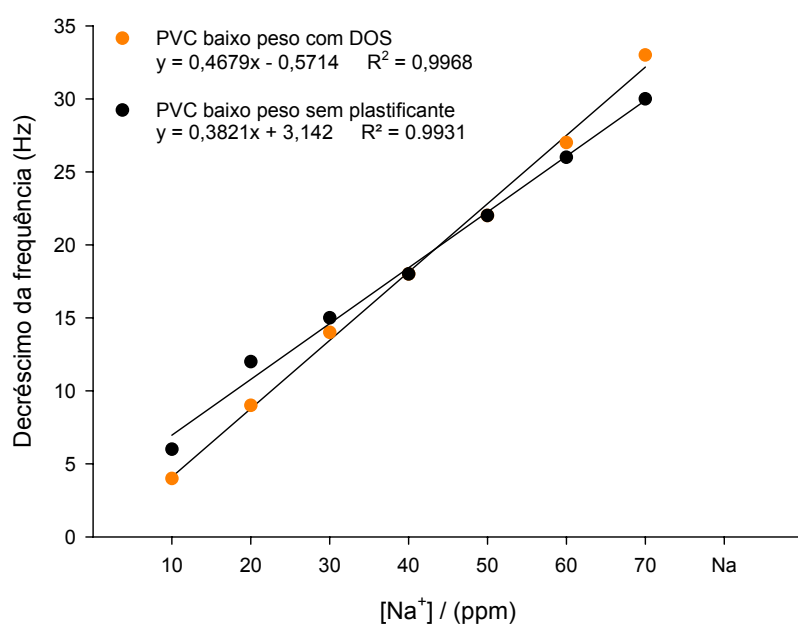


**Figura 7.3** Fotografias ao microscópio de membranas selectivas a sódio: (a) sem inclusão de plastificante; (b) com adição de DOS

Como se pode observar pela figura 7.3, a inclusão de um plastificante promove a existência de uma membrana com uma estrutura mais regular. Observando as fotografias comprova-se que a fotografia (b) apresenta uma estrutura mais uniforme e aparentemente mais lisa do que a (a). Na fotografia (a) vêem-se falhas com geometria ligeiramente esférica ou formando uma espécie de canal. Isto indicia uma distribuição desigual dos componentes sobre o eléctrodo. Esta irregularidade explica a dificuldade em reproduzir revestimentos com iguais decréscimos de frequência. O facto do eléctrodo não possuir uma sensibilidade uniforme em toda a sua superfície, explica que membranas de igual massa, mas não uniformes, produzam diferentes variações de frequência do cristal e é de prever que tais membranas tenham comportamentos e sensibilidades muito distintos na análise de catiões.

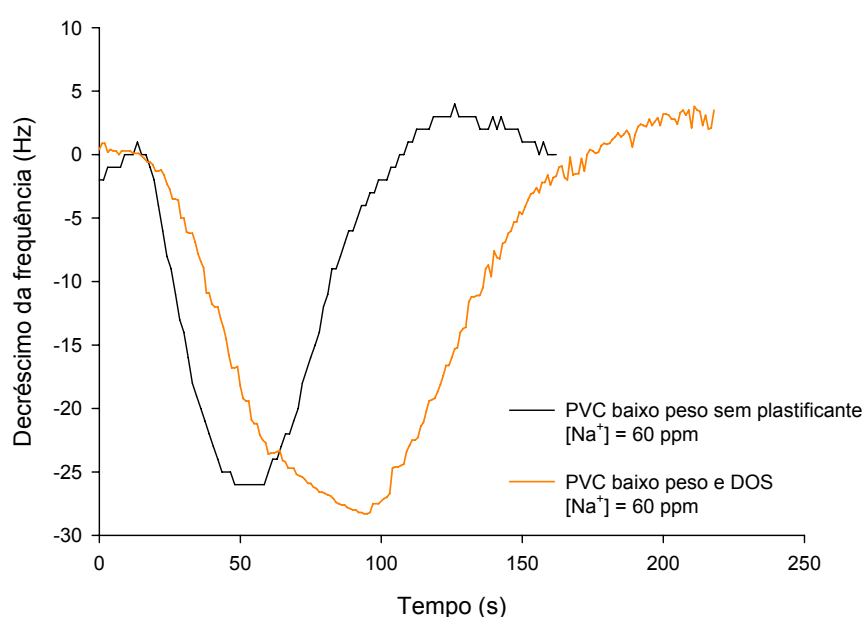
Na figura 7.4 mostram-se rectas de calibração para membranas selectivas ao sódio, não tendo sido adicionado qualquer plastificante a uma delas e enquanto que à outra foi adicionado DOS.





**Figura 7.4** Estudo da inclusão do plastificante: comparação de rectas de calibração

Examinando o gráfico da figura 7.4 percebe-se que a membrana sem plastificante não só detecta o metal como apresenta maiores respostas a concentrações mais baixas. Este facto não era esperado uma vez que se pensava que a inclusão do plastificante era um passo imprescindível para a obtenção de maior interacção entre o cristal e o ião a ser detectado. Na figura 7.5 estão representados sinais obtidos para duas membranas: uma preparada sem plastificante e outra preparada com DOS.



**Figura 7.5** Comparação de sinais de duas membranas: uma preparada sem plastificante e a outra com DOS

Da análise da figura anterior conclui-se que os dois filmes em questão respondem de maneira diferente. O revestimento sem plastificante apresenta maiores velocidades de incorporação e de saída do metal, contrariamente à membrana plastificada com DOS. Da figura 7.3 (a) já se concluiu acerca da irregularidade do revestimento mas é de acrescentar ainda a observação experimental de que a deposição desta membrana no cristal implicava sempre a obtenção de camadas mal distribuídas pelo eléctrodo, que ficava com algumas manchas esbranquiçadas. Esta observação não ocorreu para nenhuma outra membrana e vem reforçar a ideia deste filme produzir revestimentos deficientes dos cristais. A presença do ionóforo na membrana justifica a interacção entre analito e filme e os tempos de resposta maiores para o caso da membrana plastificada podem ser explicados tendo em conta que existe uma maior interacção entre as cadeias poliméricas de PVC e o metal, que deverá levar mais tempo a ser incorporado. Contudo, e apesar da introdução do plastificante aumentar os tempos de resposta, o aumento da sensibilidade produzida por tal procedimento justifica a sua utilização, bem como a melhoria das propriedades físicas da membrana.

Efectuou-se a leitura dos parâmetros eléctricos para os dois cristais revestidos que se tentaram relacionar com as respostas dos sensores.

Na tabela 7.1 estão reunidas as variações observadas para os parâmetros eléctricos de cristais revestidos com membranas para  $\text{Na}^+$  preparadas com e sem a adição de plastificante.

**Tabela 7.1** Variação dos parâmetros eléctricos de membranas para sódio com e sem adição de plastificante

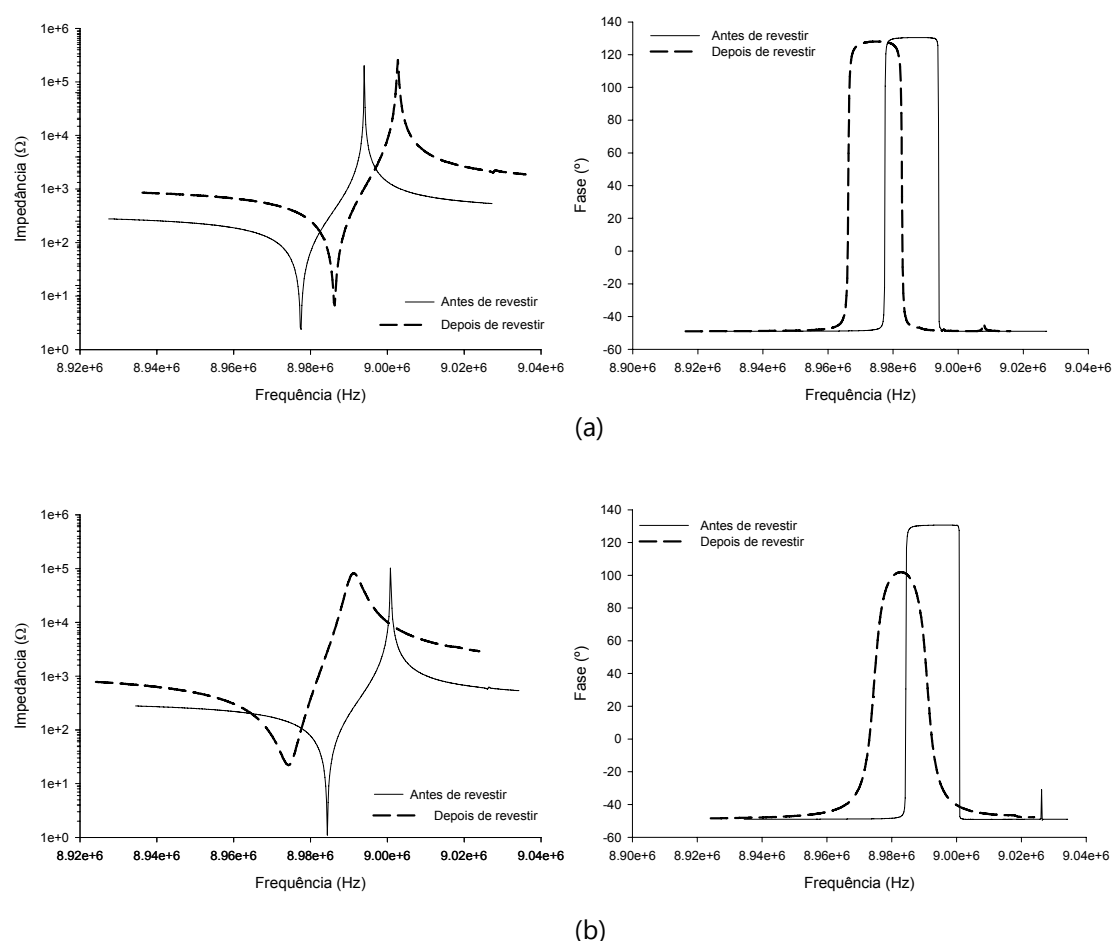
Membrana	Aplicação do filme	$R_1$ ( $\Omega$ )	$L_1$ (mH)	$C_1$ (fF)	$C_0$ (pF)
Sem plastificante	Antes	0	2,4739	127,04	34,519
	Depois	0	5,0778	62,048	16,93
	<b>Variação</b>	<b>0</b>	<b>2,6039</b>	<b>-64,992</b>	<b>-17,589</b>
Com plastificante DOS	Antes	0	2.6058	120,42	32,893
	Depois	47,407	2.1131	148,88	34,529
	<b>Variação</b>	<b>47,407</b>	<b>-0,4927</b>	<b>28,46</b>	<b>1,636</b>

Primeiramente, observa-se que, em relação ao cristal limpo, a resistência não se altera com a deposição da membrana sem adição de plastificante. Já o mesmo não acontece na

membrana com adição de DOS, cuja incorporação faz a resistência aumentar. Uma vez que não existe grande diferença entre o cristal de quartzo limpo e a situação em que se depositou uma membrana sem plastificante, pode concluir-se que as propriedades do cristal não se alteraram significativamente.

A capacitância  $C_1$  está relacionada com a elasticidade mecânica do cristal sendo inversamente proporcional à constante elástica e à espessura, pelo que o aumento observado para a membrana com plastificante pode ser explicado por um aumento da flexibilidade da mesma.

Na figura 7.6 apresentam-se os gráficos da impedância e da fase para o cristal limpo e revestido com uma membrana sem plastificante e com uma membrana plastificada com DOS.



**Figura 7.6** Gráficos da impedância e da fase para o cristal limpo e revestido com uma membrana sem plastificante (a) e com uma membrana plastificada com DOS (b)

A análise da figura 7.6(a) vem reforçar a conclusão anterior, não se registrando grandes alterações quer em termos de magnitude das impedâncias à frequência mínima e máxima, bem como da fase. Conclui-se deste modo que a rigidez do polímero (sem plastificante) não deve alterar muito as características do cristal que é por si só um sistema rígido. Por outro lado, a adição do plastificante torna o revestimento muito mais flexível, de modo que se observam grandes variações na impedância e na fase do cristal, que vê o valor da impedância à frequência mínima diminuir consideravelmente e a fase amortecer – figura 7.6(b).

A ideia de maior ou menor flexibilidade/elasticidade de um filme pode ser dada pela determinação da temperatura de transição vítrea. Na tabela 7.2 apresentam-se os valores de  $T_g$  para dois filmes, que diferem apenas na incorporação de um plastificante a um deles.

**Tabela 7.2** Valores de temperatura de transição vítrea para um filme de PVC com DOS

Amostra	1º ensaio			2º ensaio		
	m/(mg)	$T_g/(^{\circ}\text{C})$		m/(mg)	$T_g/(^{\circ}\text{C})$	
		1º Aq.	2º Aq.		1º Aq.	2º Aq.
PVC baixo peso molecular	2,88	<b>57,8</b>	<b>57,3</b>	2,82	<b>58,4</b>	<b>58,3</b>
34,7% PVC baixo peso + 65,3% DOS	3.95	<b>-99.7</b>	<b>-99.8</b>	3.91	<b>-99.5</b>	<b>-99.2</b>

Aq. – Aquecimento

Como se pode observar a partir da tabela 7.2, a temperatura de transição vítrea diminui drasticamente com a inclusão do plastificante. Em termos práticos isto deve implicar uma maior flexibilidade das cadeias poliméricas permitindo igualmente uma melhor interação entre os catiões e o filme sensível.

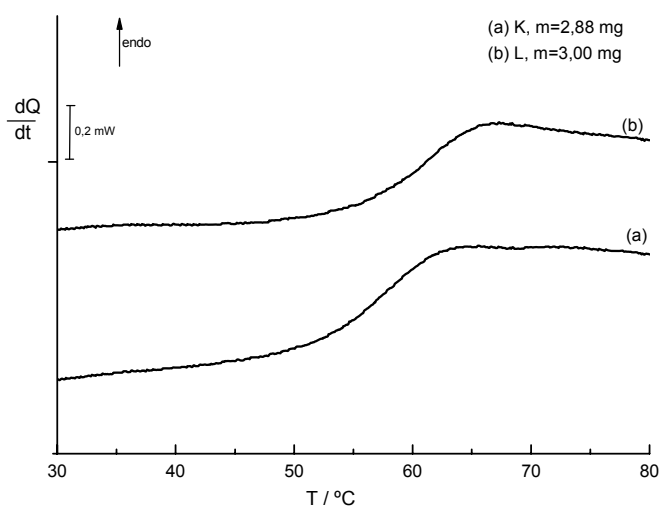
Em conclusão, é imprescindível plastificar o polímero base. Sem plastificante ainda seria possível trabalhar à temperatura ambiente mas com um filme com microfracturas e comprometendo-se a sensibilidade do sensor. Estando abaixo da temperatura de transição vítrea a membrana polimérica deverá ser muito rígida. A plastificação com DOS apresenta maiores respostas e maior sensibilidade, superando assim a membrana sem plastificante.

#### 7.4 O peso molecular do polímero

Tal como o PVC de baixo peso molecular também o PVC de alto peso molecular apresenta temperaturas de transição vítrea muito acima da temperatura ambiente. Na tabela 7.3 apresentam-se valores obtidos para a  $T_g$ , que correspondem à temperatura a meia altura da transição, no processo de aquecimento, e na figura 7.7 apresenta-se um exemplo de um dos termogramas obtido ao longo deste estudo.

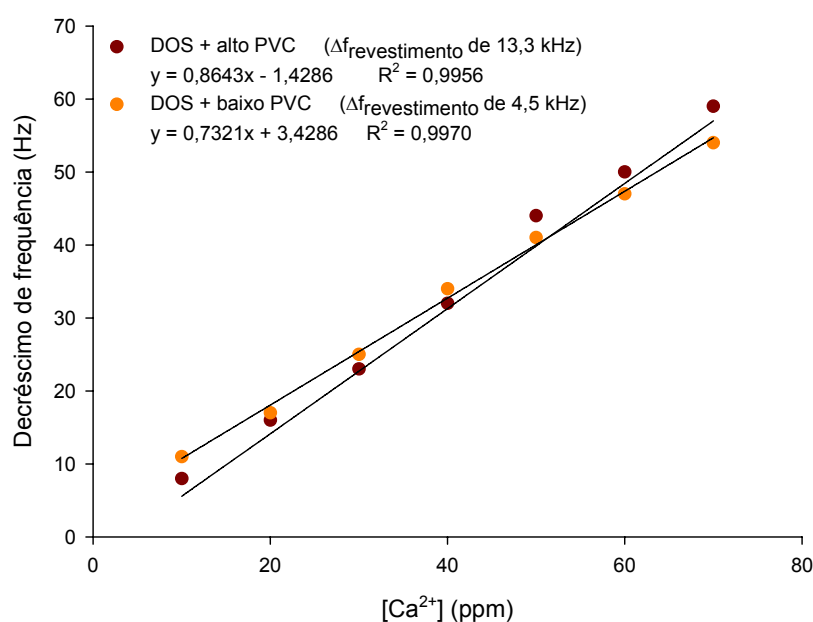
**Tabela 7.3** Valores de  $T_g$  para amostras de PVC sem plastificantes

Amostra	1º ensaio			2º ensaio		
	m/(mg)	$T_g/(^{\circ}\text{C})$		m/(mg)	$T_g/(^{\circ}\text{C})$	
		1º Aq.	2º Aq.		1º Aq.	2º Aq.
PVC baixo peso molecular	2,88	57,8	57,3	2,82	58,4	58,3
PVC alto peso molecular	3,00	60,5	60,8	2,19	59,9	60,2



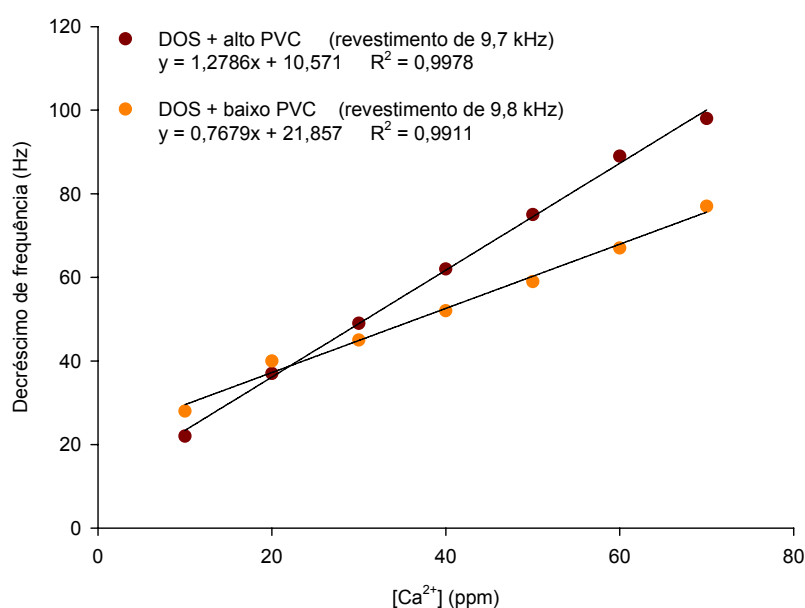
**Figura 7.7** Termogramas obtidos no aquecimento para PVC sem plastificantes: (a) PVC baixo peso; (b) PVC de alto peso molecular (velocidade de varrimento 25 °C/min)

Uma vez que já se discutiu a vantagem de adicionar um plastificante, a comparação entre as membranas de PVC de alto e de baixo peso molecular será sempre feita com membranas plastificadas. De seguida são apresentados e analisados os resultados para as membranas preparadas com PVC de alto e de baixo peso molecular. Na figura 7.8 estão representadas as respostas para as membranas selectivas a cálcio, cujos cristais foram revestidos com diferentes quantidades de filme.



**Figura 7.8** PVC de alto e baixo peso molecular: sensores para cálcio com diferentes quantidades de revestimento

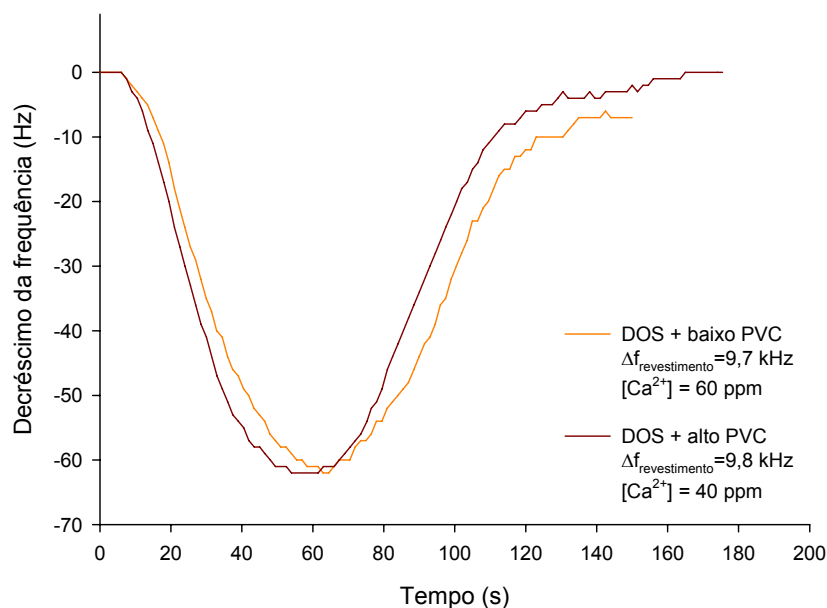
Neste caso, está-se em presença de duas membranas diferentes e, numa primeira observação do gráfico, conclui-se que uma maior quantidade de revestimento não implica necessariamente uma resposta maior. Para concentrações de cálcio mais baixas, as maiores respostas são dadas pela membrana de PVC de baixo peso molecular, que por sua vez é aquela que menor revestimento possui. Na figura 7.9 mostram-se as respostas para iguais quantidades de revestimento sobre o cristal.



**Figura 7.9** PVC de alto e baixo peso molecular: sensores para cálcio com quantidades de revestimento idênticas

Mais uma vez se observam maiores respostas e sensibilidade ao  $\text{Ca}^{2+}$ , com a membrana de PVC de alto peso molecular.

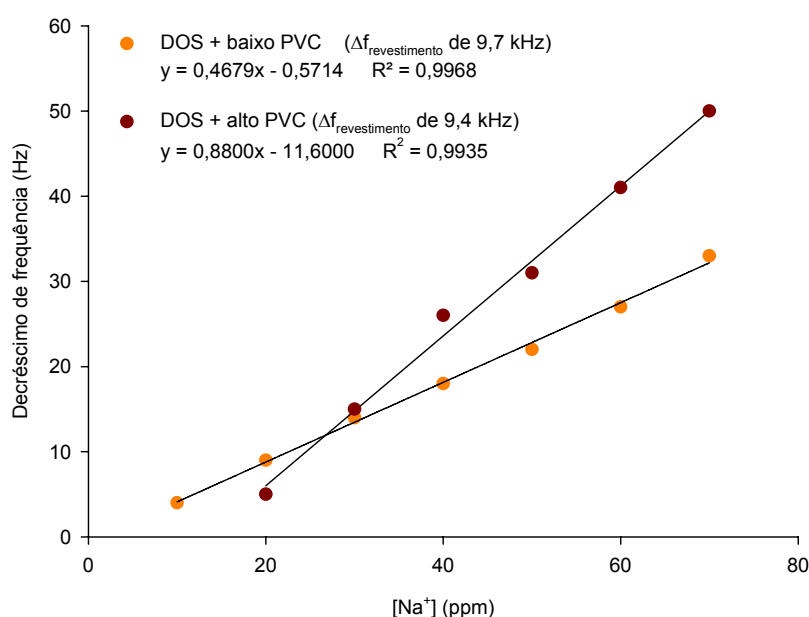
Na figura 7.10 apresentam-se sinais ao cálcio idênticos obtidos com uma membrana preparada com PVC de baixo peso molecular e outra com PVC de alto peso.



**Figura 7.10** Sinais idênticos para cálcio obtidos com membranas preparadas com DOS e PVC de alto ou de baixo peso molecular

Da figura anterior conclui-se que o polímero de maior peso molecular é ligeiramente mais rápido, tanto na incorporação do metal como na sua libertação da membrana.

Na figura 7.11 apresentam-se as respostas de dois sensores de sódio preparadas com PVC de alto e baixo peso com iguais quantidades de revestimento.



**Figura 7.11** PVC de alto e baixo peso molecular: sensores para sódio com quantidades de revestimento idênticas

As conclusões que se tiraram para os revestimentos dos sensores de cálcio verificam-se também nas membranas selectivas para o ião sódio.

Nas tabelas 7.4 e 7.5 estão reunidos os valores encontrados para os parâmetros eléctricos das membranas de cálcio e sódio, respectivamente.

**Tabela 7.4** Parâmetros eléctricos de sensores para  $\text{Ca}^{2+}$  lidos num intervalo de frequências de 100 kHz

Membrana	Aplicação do filme	$R_1$ ( $\Omega$ )	$L_1$ (mH)	$C_1$ (fF)	$C_0$ (pF)
PVC baixo peso + DOS	Antes	0	2,9782	105,49	28,892
	Depois	39,149	2,2535	139,68	32,715
PVC alto peso + DOS	Antes	0	2,6623	118,01	32,248
	Depois	92,416	1,5142	208,07	41,742

**Tabela 7.5** Parâmetros de sensores para  $\text{Na}^+$  lidos num intervalo de frequências de 100 kHz

Membrana	Aplicação do filme	$R_1$ ( $\Omega$ )	$L_1$ (mH)	$C_1$ (fF)	$C_0$ (pF)
PVC baixo peso + DOS	Antes	0	2,6058	120,42	32,893
	Depois	47,407	2,1131	148,88	34,529
PVC alto peso + DOS	Antes	0	2,59	121,22	33,13
	Depois	62,747	1,8484	170,26	37,816



Como era de esperar, a resistência ( $R_1$ ) aumenta com a aplicação do revestimento, uma vez que a colocação da membrana implica um aumento da dissipação de energia do sistema oscilatório, e consequentemente um aumento da constante de amortecimento,  $\sigma$ . Como  $R$  está relacionada com  $\sigma$ , que contém todos os mecanismos de dissipação de energia, o revestimento funciona como amortecimento do cristal.

O parâmetro mais relevante para avaliar a flexibilidade da membrana deverá ser a capacitância  $C_1$  que está relacionada com a elasticidade mecânica do cristal em vibração. Matematicamente, é inversamente proporcional à constante elástica e à espessura, pelo que os aumentos observados para as membranas em análise deverão ser explicados por uma diminuição do valor da constante referida. Esta constante elástica pode ser entendida como o valor máximo da força que uma estrutura pode suportar recuperando sempre a sua forma original.

Como se disse anteriormente, o PVC de baixo peso molecular é o menos rígido, o que deverá implicar um maior valor para a constante elástica,  $\mu$ , e consequentemente menores variações de  $C_1$  comparativamente à membrana preparada com o polímero de alto peso molecular. Analisando as tabelas anteriores observam-se as variações previstas.

A frequências longe da frequência de ressonância, o cristal funciona como um condensador de placas paralelas com capacitância  $C_0 = k \cdot \epsilon_0 \cdot (A/e)$ . Ora  $C_0$  depende do aperto mecânico, uma vez que o stress externo aplicado ao cristal afecta a constante dielétrica, assim como em presença de vários líquidos poderá ocorrer formação de duplas camadas eléctricas que se vão comportar como um condensador adicional ao cristal de quartzo mudando o valor da capacitância estática ( $C_0$ ). A distribuição de cargas à superfície contribui igualmente para esse comportamento.

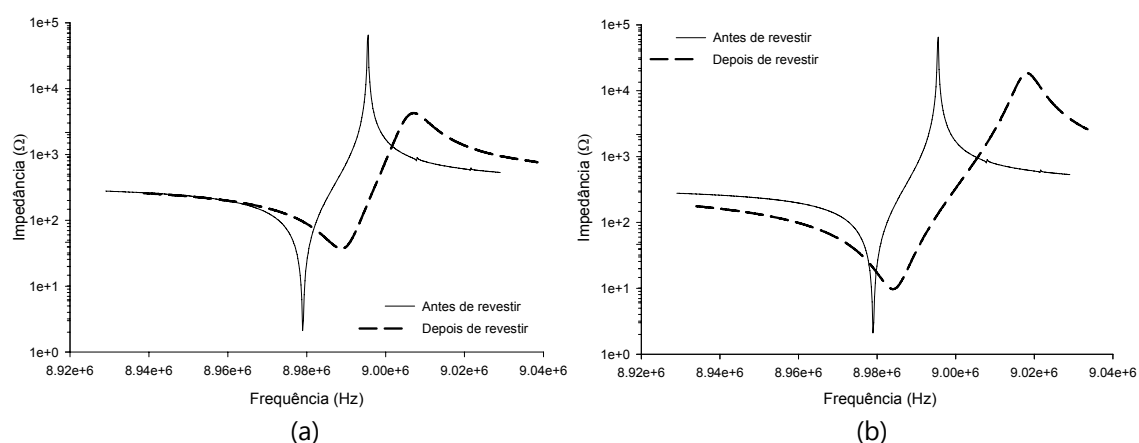
A fim de facilitar a comparação entre as membranas com PVC de alto e baixo peso molecular apresentam-se na tabela 7.6 as variações dos parâmetros eléctricos que ocorrem nos cristais com a aplicação das membranas.

**Tabela 7.6** Variação dos parâmetros eléctricos

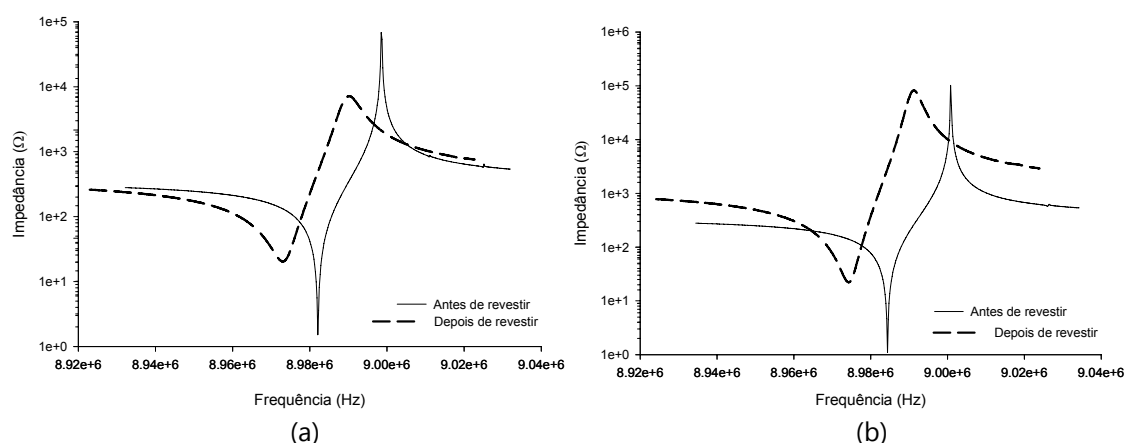
	Membrana	$\Delta R_1$ ( $\Omega$ )	$\Delta L_1$ (mH)	$\Delta C_1$ (fF)	$\Delta C_0$ (pF)
Cálcio	PVC baixo peso + DOS	39,149	-0,7247	34,19	3,823
	PVC alto peso + DOS	92,416	-1,1481	90,06	9,494
Sódio	PVC baixo peso + DOS	47,407	-0,4927	28,46	1,636
	PVC alto peso + DOS	62,747	-0,7416	49,04	4,686

Como se pode observar pela tabela 7.6,  $C_0$  aumenta, em relação ao cristal limpo, em todas as situações, sendo que o PVC de alto peso molecular apresenta maiores variações do que o polímero de baixo peso. Isto poderá estar relacionado com as propriedades físicas do polímero de alto peso, que sendo mecanicamente mais resistente deverá ter igualmente uma constante dieléctrica maior justificando a capacitância obtida.

Os parâmetros eléctricos estão por sua vez relacionados com a impedância e a fase. Nas figuras 7.12 e 7.13 estão representados os gráficos da impedância para as membranas selectivas a cálcio e a sódio preparadas com PVC de alto e de baixo peso molecular. No caso da impedância convencionou-se que o eixo dos yy é usado em escala logarítmica, de forma a se poder perceber melhor a variação da impedância e observar a curva característica dos cristais piezoeléctricos que permite obter as frequências à impedância máxima ( $f_{\text{máx}}$ ) e mínima ( $f_{\text{min}}$ ).



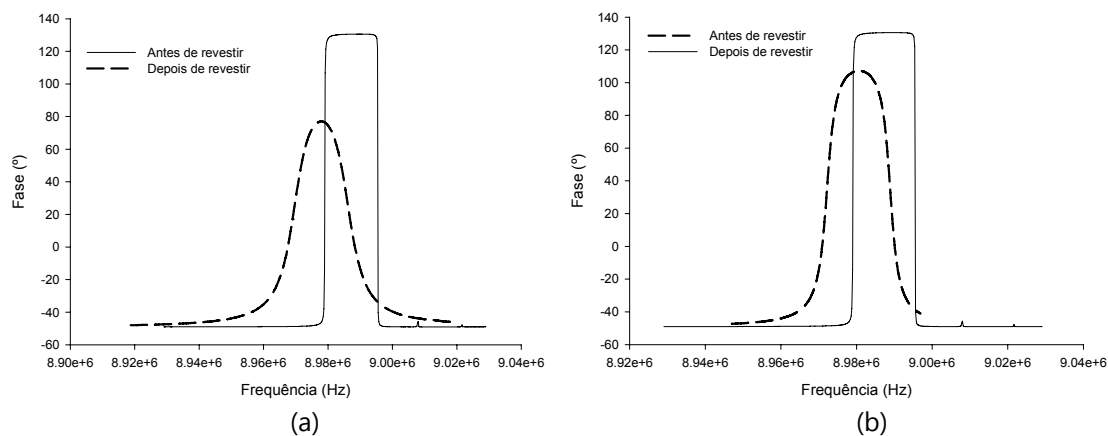
**Figura 7.12** Gráficos da Impedância para membranas para Cálcio: (a) PVC alto peso; (b) PVC baixo peso molecular



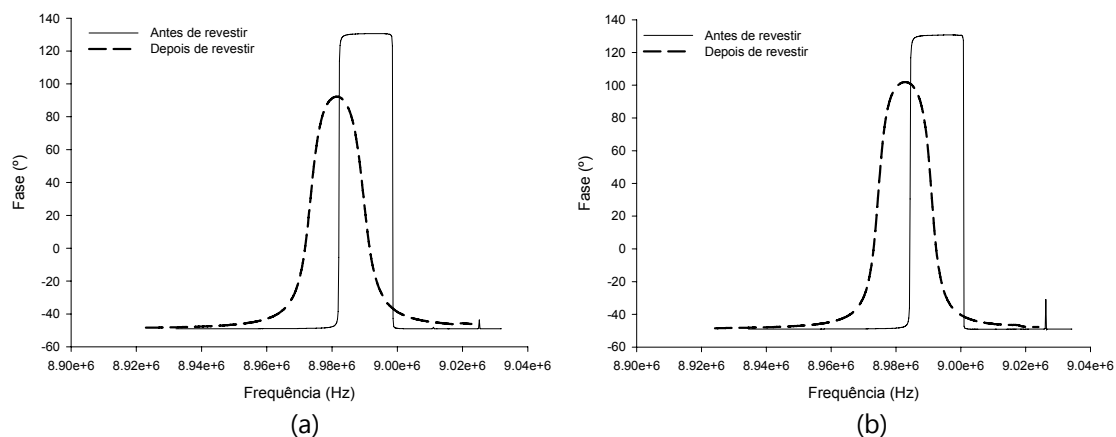
**Figura 7.13** Gráficos da Impedância para membranas para Sódio: (a) PVC alto peso; (b) PVC baixo peso molecular

Tanto para as membranas selectivas a cálcio como para as de sódio, a deposição do revestimento provoca um amortecimento da impedância. Observa-se igualmente que as impedâncias a  $f_{\min}$  e  $f_{\max}$  não têm a forma de picos estreitos como os obtidos inicialmente.

Nas figuras 7.14 e 7.15 são apresentados os gráficos da fase para cada um dos casos considerados.



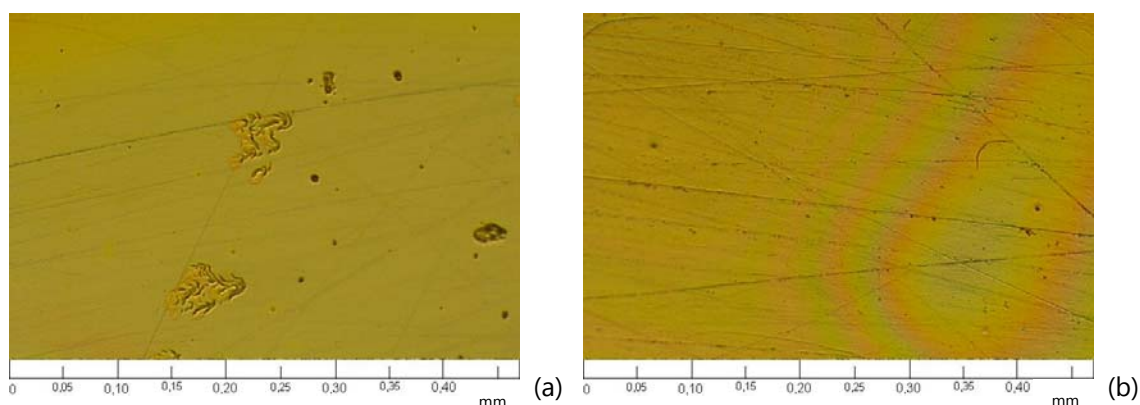
**Figura 7.14** Gráficos da Fase para membranas para Cálcio: (a) PVC alto peso; (b) PVC baixo peso molecular



**Figura 7.15** Gráficos da Fase para membranas para Sódio: (a) PVC alto peso; (b) PVC baixo peso molecular

Com a aplicação das membranas a forma e magnitude da fase mudam drasticamente: a deposição do revestimento origina um amortecimento da fase e um alargamento do pico, que passa a ter a uma representação parecida com uma gaussiana. A aplicação das membranas leva a que a frequência série, isto é, a que corresponde ao valor zero da fase, diminua sempre. Entre as membranas para cálcio e sódio não se observam diferenças significativas.

A figura 7.16 mostra as fotografias de duas membranas selectivas a sódio preparadas com DOS e o respectivo ionóforo e PVC de alto ou de baixo peso molecular.



**Figura 7.16** Fotografias ao microscópio das membranas selectivas a sódio. (a) PVC de alto peso molecular com DOS; (b) PVC de baixo peso molecular com DOS

Estudando a figura 7.16, percebe-se que a membrana com alto PVC, isto é, a mais rígida, possui pequenas irregularidades, enquanto a de PVC de menor peso molecular se mostra muito mais uniforme.

Na tabela 7.7 apresentam-se os valores obtidos para a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , de filmes preparados com o polímero PVC de alto e de baixo peso molecular, nas razões habitualmente usadas na preparação das membranas para  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ .

**Tabela 7.7** Valores de  $T_g$  para membranas com PVC de alto e de baixo peso molecular com plastificante

Amostra	1º ensaio			2º ensaio		
	m/(mg)	$T_g/(^{\circ}\text{C})$		m/(mg)	$T_g/(^{\circ}\text{C})$	
		1º Aq.	2º Aq.		1º Aq.	2º Aq.
35,7% PVC baixo peso + 64,3% DOS	2.77	-101.7	-101.4	6.64	-101.1	-101.5
35,7% PVC alto peso + 64,3% DOS	3.08	-99.1	-99.1	4.93	-99.0	-99.2
34,7% PVC baixo peso + 65,3% DOS	3.95	-99.7	-99.8	3.91	-99.5	-99.2
34,7% PVC alto peso + 65,3% DOS	3.58	-99.6	-99.5	4.02	-100.0	-99.1

Aq. – Aquecimento

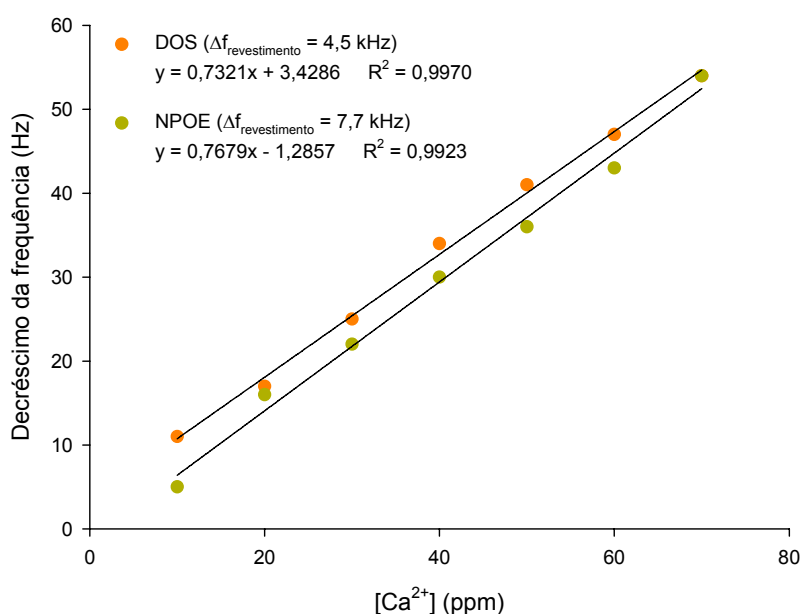
Observa-se que no caso em que a quantidade de polímero é mais elevada as diferenças de temperaturas são ligeiramente maiores do que na situação em que se adiciona 34,7% de PVC. Este primeiro conjunto de resultados, com 35,7% de PVC, tem uma razão PVC/DOS que se usou nas membranas selectivas ao cálcio. Os resultados estão de acordo com o previsto, sendo as temperaturas de transição mais baixas para o PVC de baixo peso molecular que é o menos rígido e com maior flexibilidade. As membranas preparadas com 34,7% de PVC apresentam uma tendência semelhante, com menores  $T_g$  para o PVC de baixo peso molecular, embora as diferenças não sejam tão nítidas como as anteriores.

Em conclusão, verifica-se que o PVC de alto peso, por ser mais rígido, apresenta menores respostas para concentrações mais baixas mas maior sensibilidade. Assim, seria de esperar que esse fosse o polímero utilizado maioritariamente, no entanto, e tendo em conta que em muitas aplicações analíticas se pretende detectar concentrações de analitos bastante baixas, optou-se por fazer o estudo das membranas seguintes com a incorporação do polímero de baixo peso, por se tratar daquele que permitia maiores respostas.

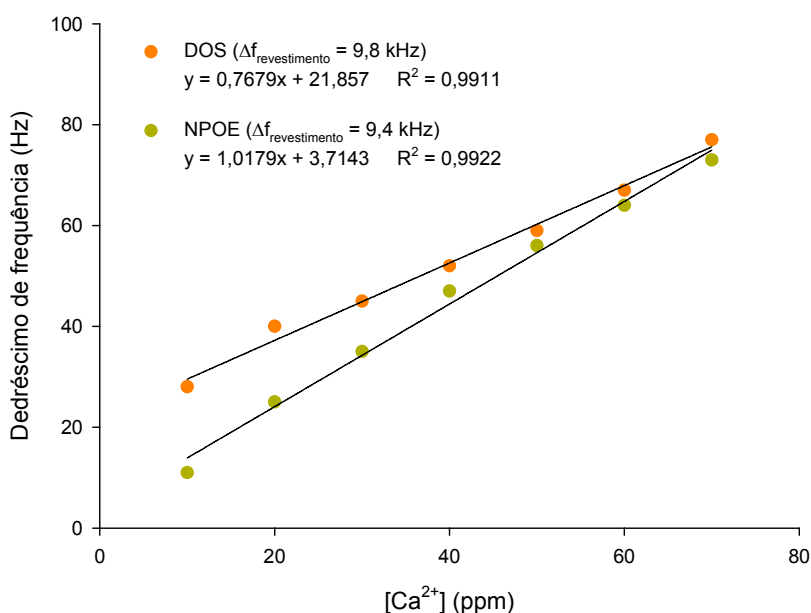
### 7.5 O tipo de plastificante: DOS vs NPOE

Uma vez que a adição de plastificante influencia nomeadamente a selectividade e a sensibilidade das membranas, tem importância estudar a incorporação de diferentes plastificantes. Nesse sentido, são comparadas de seguida as membranas preparadas com DOS e NPOE.

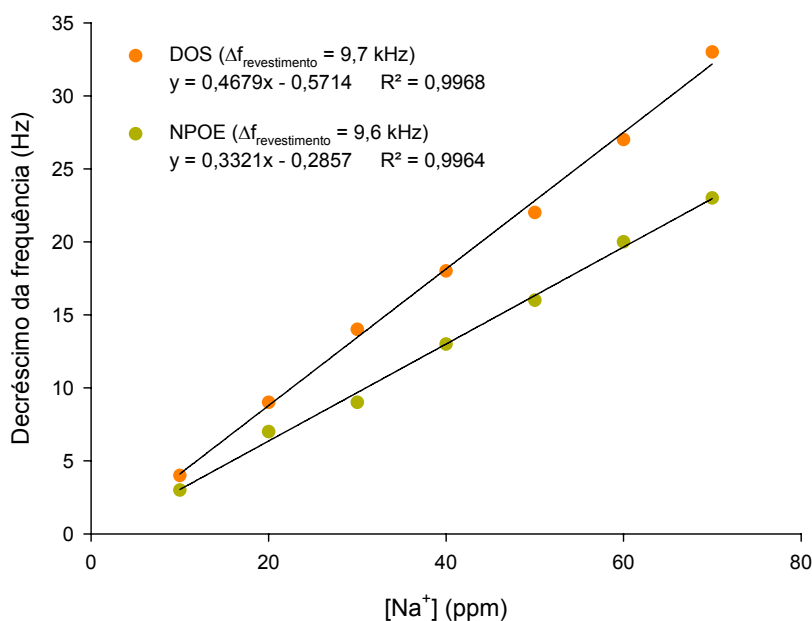
As figuras 7.17, 7.18 e 7.19 dão conta das respostas obtidas para o cálcio e para o sódio quando os cristais são revestidos com membranas com diferentes plastificantes.



**Figura 7.17** Rectas de calibração para cálcio - revestimentos com  $\Delta f$  muito diferente



**Figura 7.18** Rectas de calibração para cálcio - revestimentos com  $\Delta f$  semelhante

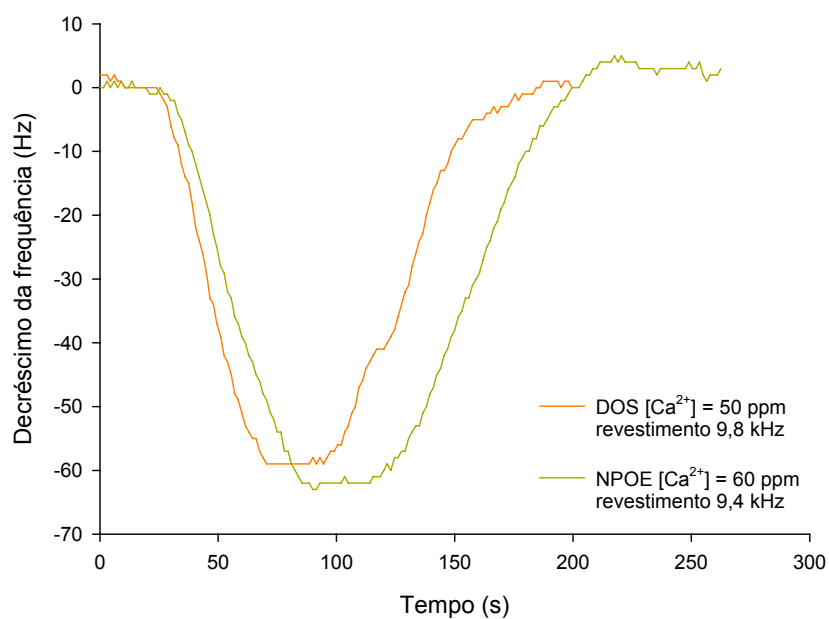


**Figura 7.19** Rectas de calibração para o sódio - revestimentos com  $\Delta f$  semelhante

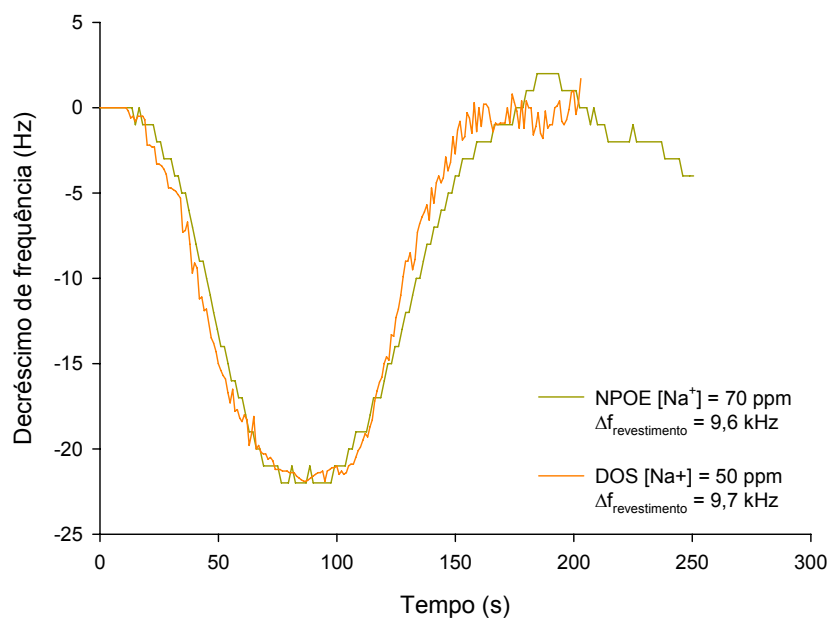
Independentemente do analito, e sejam os revestimentos parecidos ou não, em termos de variação de frequência, a resposta para o plastificante DOS é sempre maior. Segundo Ye *et al* [8], o DOS é um plastificante com boa compatibilidade com o PVC, o que poderá então justificar a obtenção de maiores respostas em todos os ensaios, por comparação com as membranas de NPOE. Em relação à sensibilidade, parece haver diferença em relação ao ião metálico: embora o plastificante DOS apresente menor sensibilidade na detecção do cálcio, assiste-se a uma inversão de tal comportamento no caso do sódio. Existem essencialmente dois aspectos que poderão estar na origem de tal resultado: (i) por um lado, os ionóforos são diferentes e os iões têm carga distinta, implicando de algum modo uma interacção desigual entre a membrana e o respectivo analito, de acordo também com o plastificante utilizado; (ii) por outro lado, a membrana para cálcio tem na sua composição maior quantidade de PVC e menor quantidade de ionóforo.

De notar que o melhor comportamento do sensor com DOS na detecção do Na<sup>+</sup>, leva a propor uma alteração ao sensor anteriormente desenvolvido que tinha NPOE na sua composição [9], à semelhança das membranas usadas em eléctrodos selectivos para Na, que também tinham NPOE na sua constituição [10,11, 12]. Já no caso do Ca<sup>2+</sup> também se sugere uma alteração da membrana anteriormente desenvolvida [13], devendo o DOS ser substituído por NPOE.

Nas figuras 7.20 e 7.21 estão representadas respostas com tamanho idêntico, obtidas com diferentes concentrações de cálcio e com membranas com quantidades de revestimento semelhantes.



**Figura 7.20** Picos com tamanho idêntico obtidos para o cálcio com membranas com  $\Delta f_{\text{revestimento}}$  semelhante



**Figura 7.21** Picos com tamanho idêntico obtidos para o sódio com membranas com  $\Delta f_{\text{revestimento}}$  semelhante



No que diz respeito aos sinais obtidos, parece haver diferença entre os plastificantes usados. Assim, o DOS apresenta respostas mais rápidas do que o NPOE, indicando maior facilidade de entrada do metal na membrana. Estas diferenças nas respostas com os dois plastificantes são muito atenuadas no caso do sensor de sódio, podendo este facto contribuir para a inversão da ordem de sensibilidade obtida com os plastificantes.

Na tabela 7.8 está resumida a informação relativa aos parâmetros eléctricos.

**Tabela 7.8** Variação dos parâmetros eléctricos

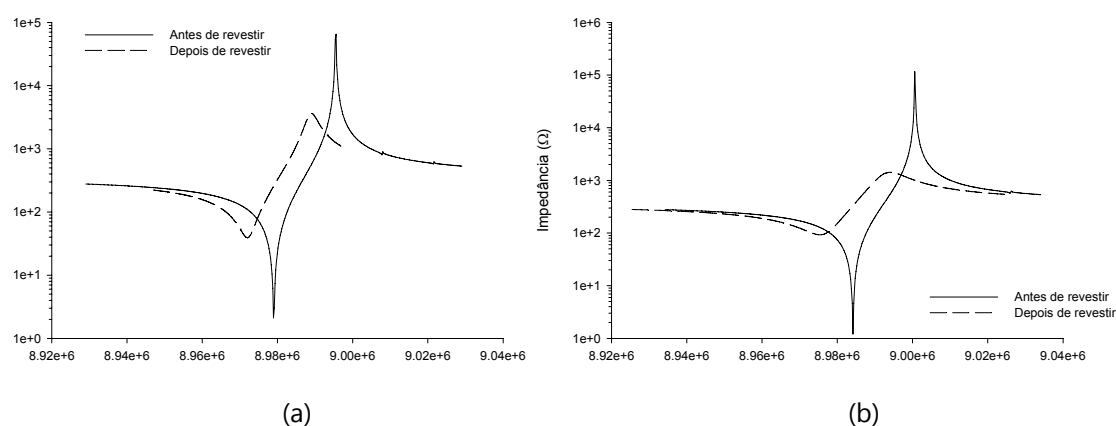
	Membrana	Aplicação	$R_1$ ( $\Omega$ )	$L_1$ (mH)	$C_1$ (fF)	$C_0$ (pF)
Cálcio	DOS	Antes	0	2,9782	105,49	28,892
		Depois	39,149	2,2535	139,68	32,715
		<b>Variação</b>	<b>39,149</b>	<b>-0,7247</b>	<b>34,19</b>	<b>3,823</b>
	NPOE	Antes	0	2,6738	117,37	32,07
		Depois	98,654	1,4238	220,96	42,938
		<b>Variação</b>	<b>98,654</b>	<b>-1,25</b>	<b>103,59</b>	<b>10,868</b>
Sódio	DOS	Antes	0	2,6058	120,42	32,893
		Depois	47,407	2,1131	148,88	34,529
		<b>Variação</b>	<b>47,407</b>	<b>-0,4927</b>	<b>28,46</b>	<b>1,636</b>
	NPOE	Antes	0	2,5422	123,55	33,657
		Depois	25,366	2,9708	105,96	26,07
		<b>Variação</b>	<b>25,366</b>	<b>0,4286</b>	<b>-17,59</b>	<b>-7,587</b>

No primeiro conjunto de resultados, referente ao cálcio, observam-se maiores variações para a resistência e para as duas capacitâncias, no caso em que a membrana foi plastificada com NPOE. Por ser mais rígido, o NPOE dá origem a menores valores de constante elástica provocando maior variação de  $C_1$ ; de igual forma a constante dielétrica característica do parâmetro  $C_0$ , deve aumentar mais, por se tratar de um material mais rígido, obtendo-se assim valores mais elevados do que os da membrana com DOS. Estas observações são compatíveis com a maior sensibilidade apresentada pela membrana com NPOE.

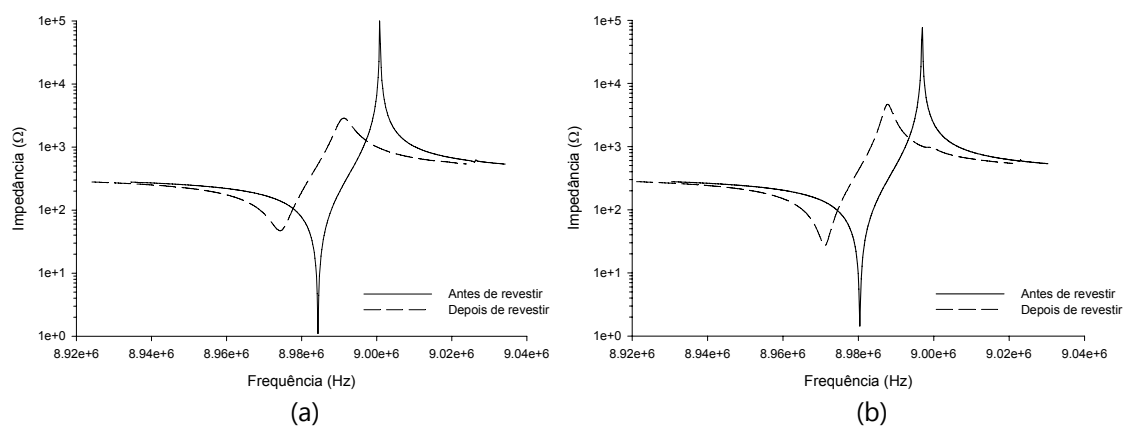
O segundo conjunto de valores, referente ao sódio, apresenta, no entanto, um comportamento oposto ao do primeiro grupo. As variações maiores na resistência e na capacitância observam-se para as membranas plastificadas com DOS. O maior valor da variação

da capacitância  $C_1$  para o DOS sugere que esta seria a membrana mais rígida, o que está de acordo a maior sensibilidade apresentada com o sensor com esta membrana.

Nas figuras 7.22 e 7.23 podem ver-se as representações gráficas da impedância para os cristais revestidos com membranas preparadas com PVC de baixo peso, ionóforo para cálcio e um dos plastificantes. Nas figuras 7.24 e 7.25 estão os gráficos da fase para os mesmos revestimentos.



**Figura 7.22** Gráficos da Impedância para membranas para Cálcio: (a) DOS; (b) NPOE

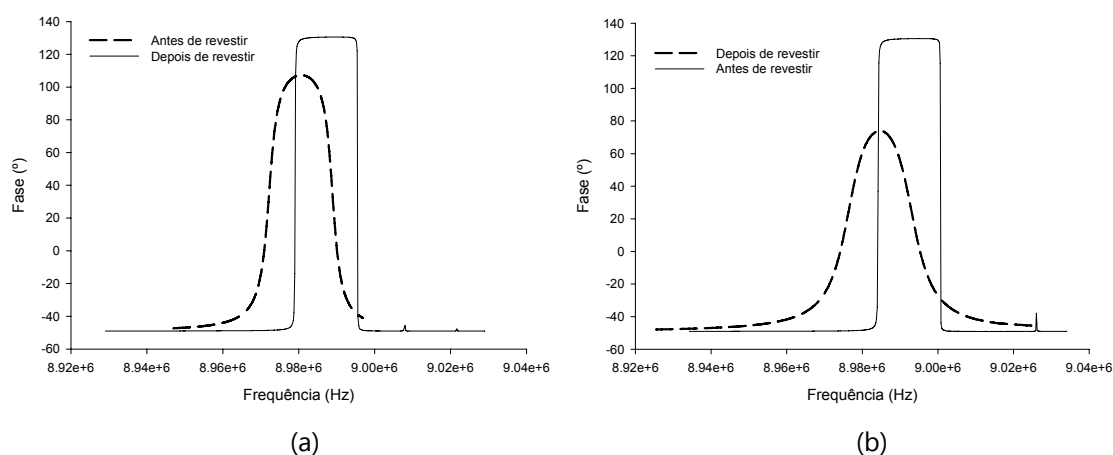


**Figura 7.23** Gráficos da Impedância para membranas para Sódio: (a) DOS; (b) NPOE

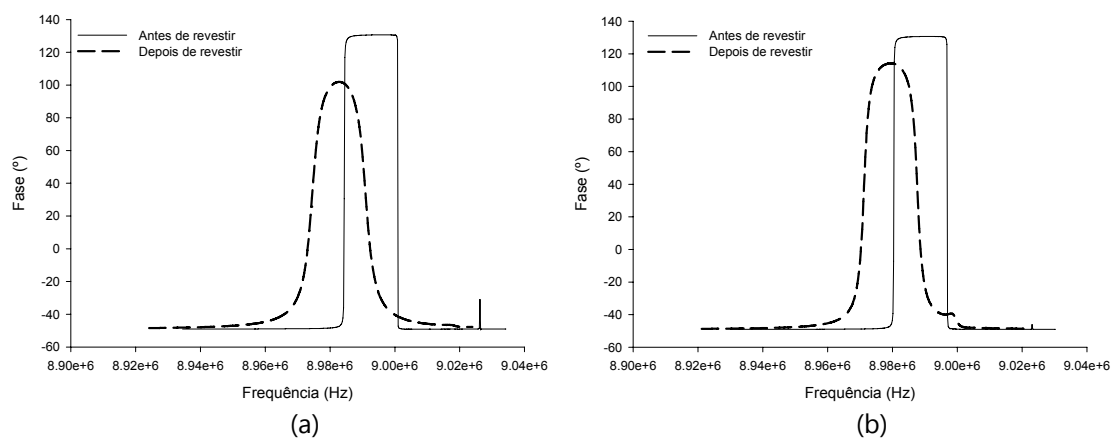
Uma vez mais os gráficos da impedância e da fase servem para estudar o comportamento dos filmes preparados. Também neste caso, o revestimento do cristal dá origem a um amortecimento da impedância.

No caso do cálcio (figura 22) observa-se maior amortecimento da impedância para o NPOE. No caso da fase, o NPOE é aquele que dá origem a um maior alargamento da banda e menor magnitude do máximo da fase (figura 24).

Para o sódio observa-se exactamente o oposto, isto é, maior amortecimento da impedância para a membrana com DOS (figura 23) e menor valor para o máximo da fase (figura 25).

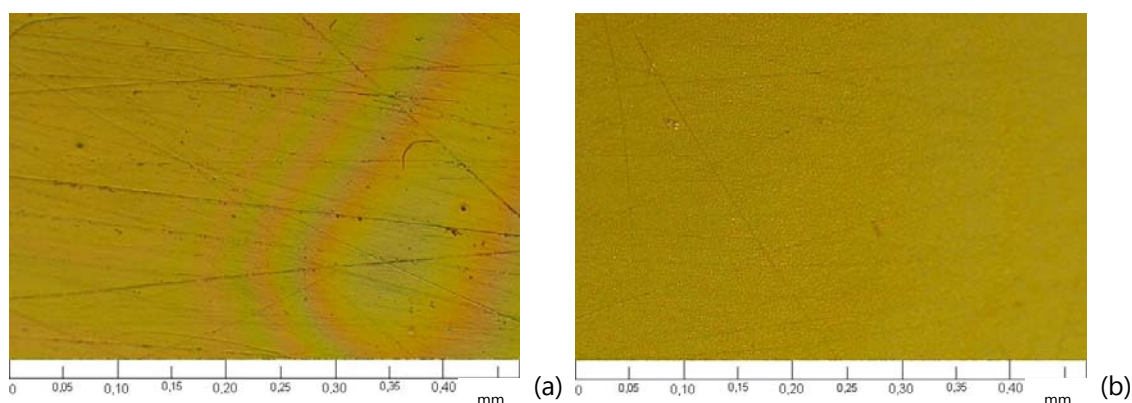


**Figura 7.24** Gráficos da Fase para membranas para Cálcio: (a) DOS; (b) NPOE



**Figura 7.25** Gráficos da Fase para membranas para Sódio: (a) DOS; (b) NPOE

Na figura 7.26 mostram-se fotografias de membranas para sódio preparadas com PVC de baixo peso, ionóforo e um dos plastificantes, DOS ou NPOE.



**Figura 7.26** Fotografias ao microscópio óptico de membranas selectivas a sódio. (a) PVC de baixo peso com DOS; (b) PVC de baixo peso com NPOE

Da figura 7.26 apenas se conclui que as membranas são homogéneas, ambas as superfícies parecem ser bastante uniformes.

Na tabela 7.9 estão reunidos os valores de  $T_g$  para filmes preparados com PVC e plastificantes de acordo com as razões usualmente utilizadas na preparação dos revestimentos para cálcio e sódio.

**Tabela 7.9** Valores de temperatura de transição vítrea para membranas com DOS e NPOE

Amostra	1º ensaio			2º ensaio		
	m/(mg)	$T_g/(^{\circ}\text{C})$		m/(mg)	$T_g/(^{\circ}\text{C})$	
		1º Aq.	2º Aq.		1º Aq.	2º Aq.
35,7%PVC baixo peso + 64,3%DOS	2,77	-101,7	-101,4	6,64	-101,1	-101,5
35,7%PVC baixo peso+64,3%NPOE	2,33	-82,3	-82,5	5,39	-82,4	-82,2
34,7%PVC baixo peso + 65,3%DOS	3,95	-99,7	-99,8	3,91	-99,5	-99,2
34,7%PVC baixo peso+65,3%NPOE	2,42	-81,1	-81,3	2,35	-81,3	-81,4

Aq. – Aquecimento

Pela análise da tabela 7.9 facilmente se percebe que o plastificante DOS dá origem a temperaturas de transição vítrea ligeiramente mais baixas do que as obtidas para NPOE, comprovando a maior flexibilidade dos revestimentos preparados com DOS. As diferenças são mais significativas para a primeira membrana, que é usada para o sensor de cálcio. Na membrana de sódio as diferenças são inferiores tornando-se menos importantes sendo de considerar a hipótese de outros factores se sobreporem à maior rigidez da membrana com NPOE e justificarem o comportamento atípico da sensibilidade. De referir que o ionóforo e a razão polímero/ionóforo são muito importantes porque alteram significativamente o

comportamento eléctrico do cristal, produzindo variações ao nível das constantes dieléctrica e de amortecimento mas sobretudo em termos de elasticidade.

### 7.6 A inclusão do ionóforo

Como já foi dito, o ionóforo é incluído nas membranas para as tornar selectivas ao catião a analisar. Por esse motivo, é importante ter uma ideia da influência do ionóforo nas propriedades do filme preparado.

Dado que a membrana não é selectiva se não se incluir o ionóforo, não foi traçada uma recta de calibração para membranas sem ionóforo para comparação. Na tabela 7.10 mostram-se apenas as temperaturas de transição vítrea obtidas, que parecem ser o parâmetro ideal para estudar a incorporação deste componente.

**Tabela 7.10** Valores de temperatura de transição vítrea para membranas com e sem ionóforo

Amostra	1º ensaio			2º ensaio		
	m/(mg)	T <sub>g</sub> /(°C)		m/(mg)	T <sub>g</sub> /(°C)	
		1º Aq.	2º Aq.		1º Aq.	2º Aq.
PVC baixo peso + DOS + <b>ionóforo de Ca<sup>2+</sup></b> + sal (60%)	3,19	-102,4	-102,1	4,03	-101,8	-102,0
PVC baixo peso + DOS + sal (60%)	5,63	-102,0	-101,9	5,02	-101,5	-101,8
PVC baixo peso + NPOE + <b>ionóforo de Na<sup>+</sup></b> + sal (22%)	3,70	-80,7	-80,8	3,58	-81,0	-81,2
PVC baixo peso + NPOE + sal (22%)	3,33	-79,7	-80,0	3,11	-80,1	-80,5

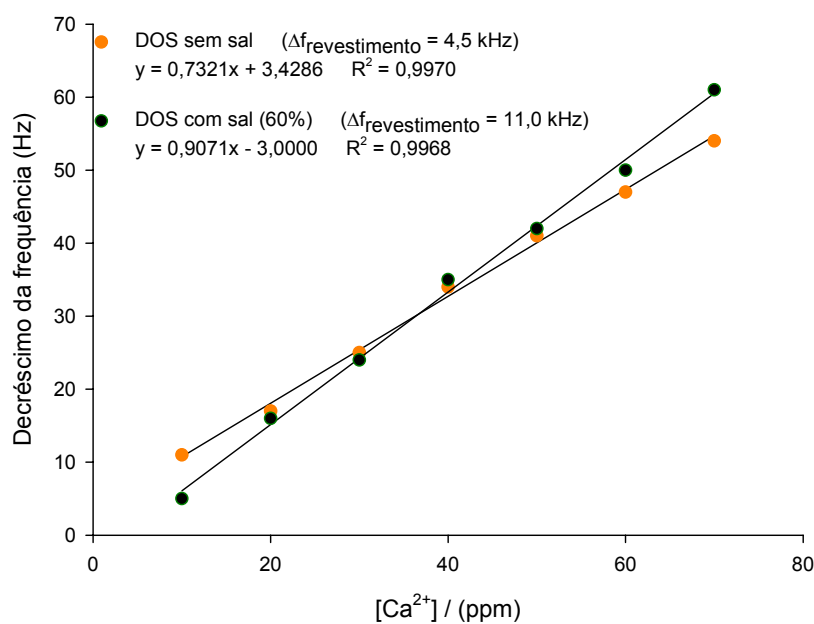
Aq. – Aquecimento

Observando os resultados, conclui-se que a T<sub>g</sub> das membranas com ionóforo é ligeiramente mais baixa do que nas restantes. De qualquer modo, as diferenças encontradas não ultrapassam o valor de 1°C e como, em qualquer dos casos, se trabalha sempre acima da T<sub>g</sub>, em termos de flexibilidade não deverão existir grandes alterações com a inclusão ou não do ionóforo.

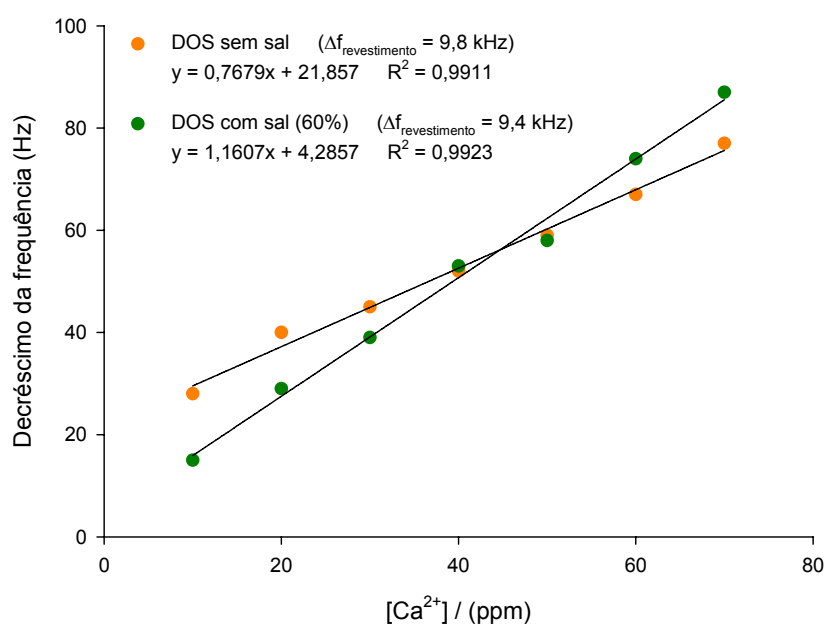
### 7.7 O sal lipofílico KTpCIPB

A inclusão do sal lipofílico altera o comportamento das membranas selectivas a cationes. A inclusão do KTpCIPB foi testada no caso do cálcio para a membrana *DOS + baixo PVC*, enquanto para sódio foi utilizado o revestimento *NPOE + baixo PVC*.

Nas figuras 7.27, 7.28 e 7.29 estão representadas as respostas ao cálcio e ao sódio obtidas para cristais revestidos com membranas às quais foi adicionado o sal, e outras em que não se efectuou tal adição.

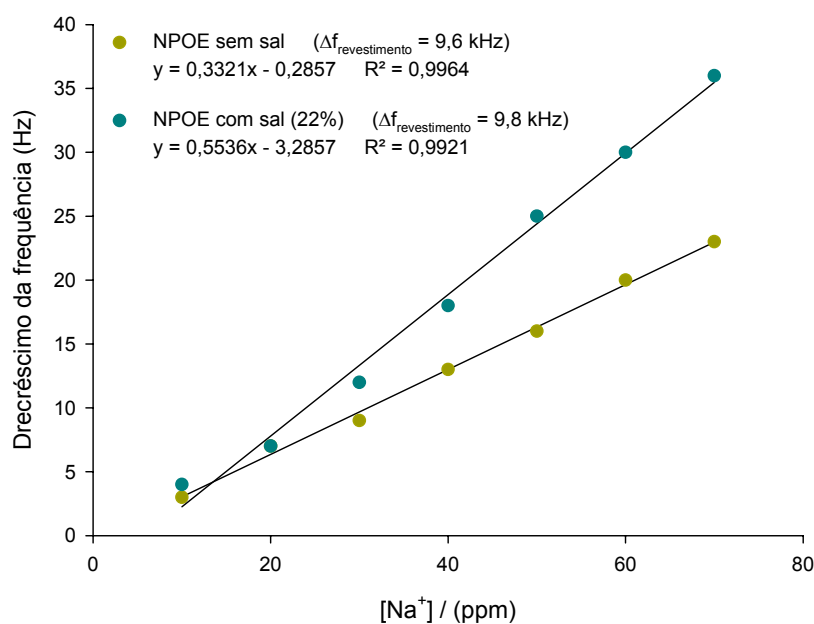


**Figura 7.27** Membrana para  $Ca^{2+}$  com e sem adição de sal lipofílico



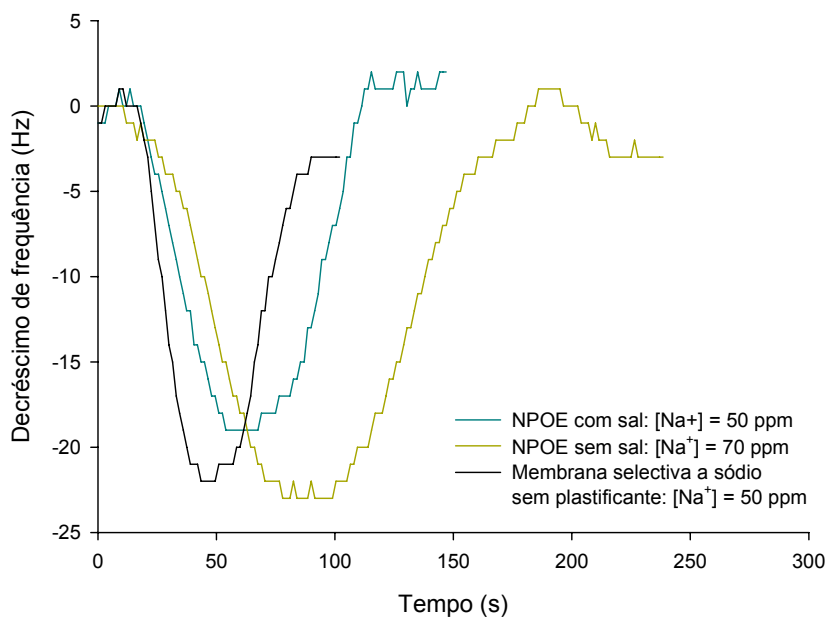
**Figura 7.28** Membranas para  $\text{Ca}^{2+}$  com  $\Delta f$  semelhantes: DOS sem sal vs DOS com sal

A incorporação do sal lipofílico nas membranas dá origem a um aumento da sensibilidade. As respostas aumentam para concentrações mais elevadas (mais de 40 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ ) e no caso do sódio esse comportamento observa-se para toda a gama de concentrações testada (figura 7.29).



**Figura 7.29** Membranas para sódio com e sem adição de sal

Na figura 7.30 estão representadas respostas a sódio e pretende-se comparar uma membrana não plastificada com duas outras plastificadas com NPOE em que apenas uma delas levou adição de sal lipofílico.

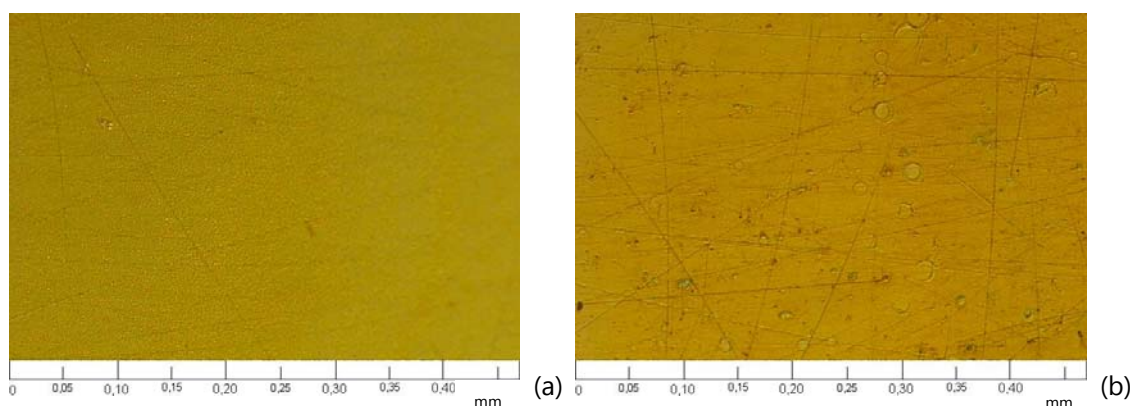


**Figura 7.30** Membranas para sódio sem adição de plastificante, com e sem adição de sal

Da figura 7.30 conclui-se que a membrana sem plastificante dá, como já se tinha visto anteriormente, respostas mais rápidas. A velocidade de incorporação do metal pelo ionóforo e a velocidade de libertação do catião são maiores neste caso. Verifica-se, como já foi dito atrás, que a adição do plastificante aumenta os tempos de resposta mas é ainda possível concluir que a adição do sal corrige esse efeito.

O aspecto das membranas com sal e sem sal para o estudo do sódio, evidenciado pela figura 7.31, dá a ideia de que a adição de KTpCIPB tornou o revestimento um pouco mais irregular.





**Figura 7.31** Fotografias ao microscópio óptico de membranas selectivas a sódio. (a) PVC, ionóforo e NPOE sem sal; (b) PVC, ionóforo e NPOE com sal (22%)

Na tabela 7.11 estão reunidos os valores obtidos para a variação dos parâmetros eléctricos de membranas preparadas com PVC de baixo peso, plastificante, DOS ou NPOE de acordo com o analito, e com introdução de sal.

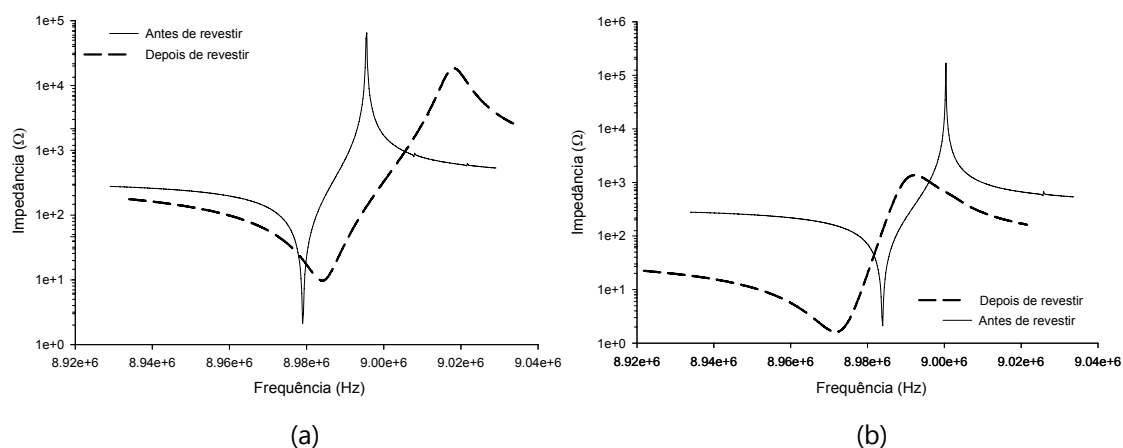
**Tabela 7.11** Variação dos parâmetros eléctricos com a adição de sal lipofílico

	Membrana	Aplicação	$R_1$ ( $\Omega$ )	$L_1$ (mH)	$C_1$ (fF)	$C_0$ (pF)
Cálcio	DOS sem sal	Antes	0	2,5271	124,32	33,933
		Depois	39,149	2,2535	139,68	32,715
		<b>Variação</b>	<b>39,149</b>	<b>-0,2736</b>	<b>15,36</b>	<b>-1,218</b>
	DOS com sal	Antes	0	2,8893	108,62	29,757
		Depois	82,568	1,628	193,25	39,94
		<b>Variação</b>	<b>82,568</b>	<b>-1,2613</b>	<b>84,63</b>	<b>10,183</b>
Sódio	NPOE sem sal	Antes	0	2,5422	123,55	33,657
		Depois	25,366	2,9708	105,96	26,07
		<b>Variação</b>	<b>25,366</b>	<b>0,4286</b>	<b>-17,59</b>	<b>-7,587</b>
	NPOE com sal	Antes	0	2,5592	122,76	33,52
		Depois	42,407	2,2825	137,97	31,318
		<b>Variação</b>	<b>42,407</b>	<b>-0,2767</b>	<b>15,21</b>	<b>-2,202</b>

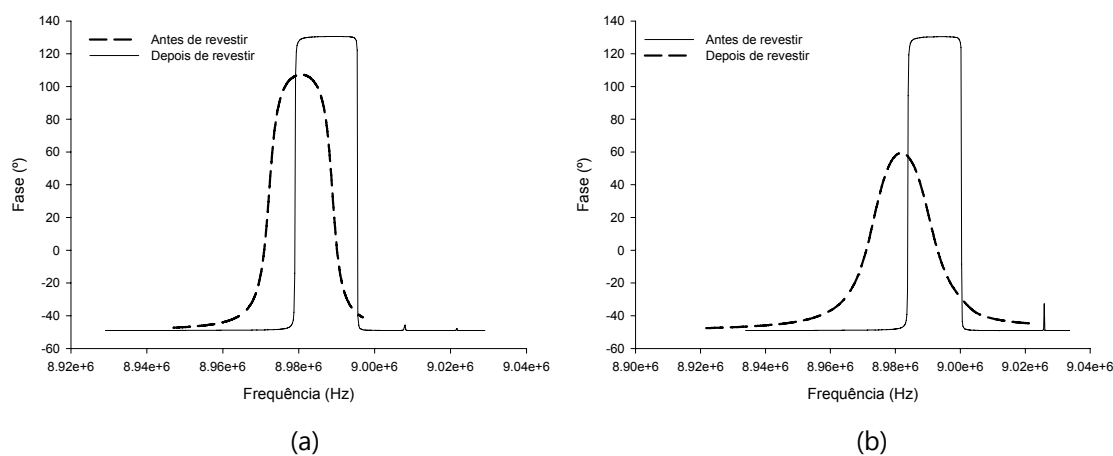
Dos parâmetros eléctricos conclui-se que existem variações maiores para a resistência, a indutância e as duas capacitâncias nos casos em que é adicionado o sal à membrana (de cálcio ou de sódio). A membrana com o DOS e com sal para o sensor de cálcio apresenta maior variação de  $C_1$ , o que se pode justificar por valores inferiores da constante elástica, consistente

com uma membrana mais rígida. De igual modo, a constante dielétrica característica do parâmetro  $C_0$ , deve aumentar mais por se tratar de um material mais rígido, obtendo-se assim valores mais elevados do que os da membrana com DOS sem sal. O aumento da resistência é provocado pelo aumento da constante de amortecimento, que advém da maior dissipação de energia do sistema oscilatório. A membrana selectiva a sódio tem um comportamento idêntico ao descrito para o cálcio. A diferença entre as duas membranas está na grandeza das variações dos parâmetros  $C_0$  e  $L_1$ .

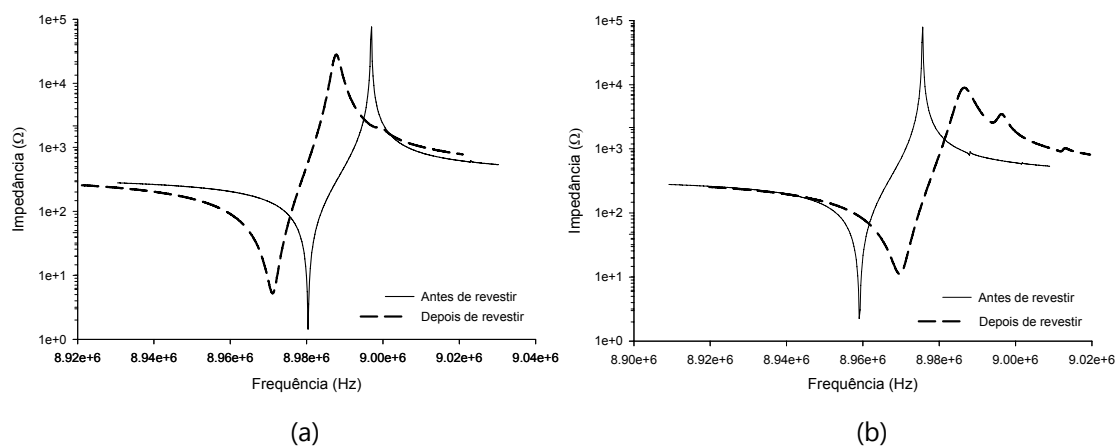
Nas figuras 7.32, 7.33, 7.34 e 7.35 estão representadas as impedâncias e as fases para cada cristal revestido com as membranas para cálcio e sódio com adição de todos os componentes: polímero, ionóforo, plastificante e sal.



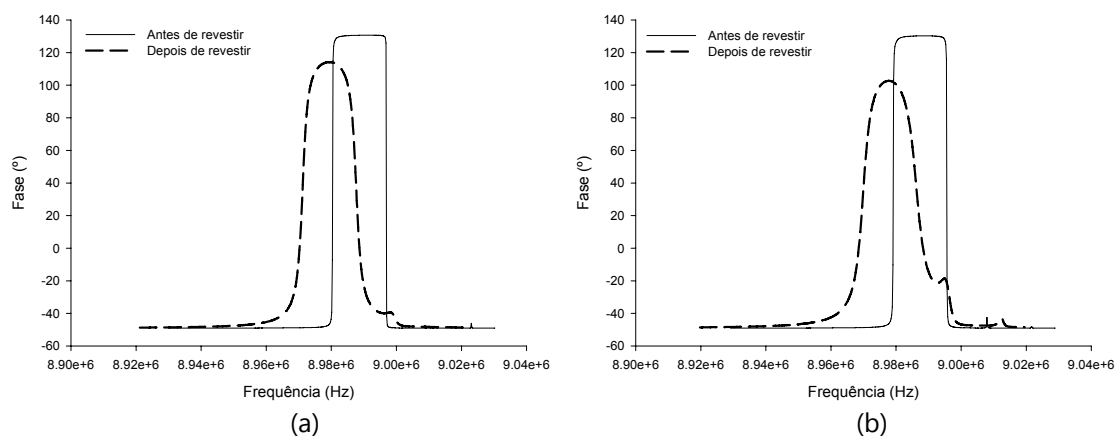
**Figura 7.32** Gráficos da impedância para o cálcio: (a) DOS sem sal; (b) DOS com sal



**Figura 7.33** Gráficos da fase para o cálcio: (a) DOS sem sal; (b) DOS com sal



**Figura 7.34** Gráficos da impedância para o sódio: (a) NPOE sem sal; (b) NPOE com sal



**Figura 7.35** Gráficos da fase para o sódio: (a) NPOE sem sal; (b) NPOE com sal

As representações anteriores dão conta de que mais uma vez se assiste a um amortecimento da impedância com a deposição da membrana.

Na tabela 7.12 mostram-se as  $T_g$  para os filmes preparados com as mesmas razões PVC/plastificante usadas na preparação das membranas selectivas para cálcio e sódio [9, 13].

**Tabela 7.12** Valores de temperatura de transição vítrea para as membranas estudadas

Amostra	1º ensaio			2º ensaio		
	m/(mg)	T <sub>g</sub> /(°C)		m/(mg)	T <sub>g</sub> /(°C)	
		1º Aq.	2ºAq.		1ºAq.	2ºAq.
35,7%PVC baixo peso + 64,3% DOS	2.77	-101.7	-101.4	6.64	-101.1	-101.5
35,7%PVC baixo peso + 64,3% DOS + sal (60%)	5.63	-102.0	-101.9	5.02	-101.5	-101.8
34,7%PVC baixo peso + 65,3% NPOE	2.42	-81.1	-81.3	2.35	-81.3	-81.4
34,7%PVC baixo peso + 65,3% NPOE + sal (22%)	3.33	-79.7	-80.0	3.11	-80.1	-80.5

Aq. – Aquecimento

A ideia de maior rigidez das membranas de PVC e NPOE com a adição do sal parece ser igualmente suportada pela variação da temperatura de transição vítrea como se pode comprovar para o caso da membrana para sódio, uma vez que se observam valores de  $T_g$  mais altos para o filme com sal, indicando a sua menor flexibilidade. No entanto, os filmes com DOS não parecem acompanhar a mesma tendência e a introdução do sal lipofílico faz a  $T_g$  diminuir, apesar das diferenças observadas entre *DOS com e sem sal* serem muito pequenas.

Em conclusão, a adição de um sal lipofílico às membranas com NPOE deve aumentar a sua rigidez. No entanto, como se trabalha sempre acima do valor da  $T_g$ , em termos de flexibilidade não devem surgir problemas a nível prático.

Conclui-se que a adição do sal tem a grande vantagem de permitir maiores sensibilidades, o que é um aspecto muito importante quando se estudam analitos em concentrações muito reduzidas. Outra vantagem reside nas respostas maiores que se obtêm que, no entanto, não se verificam em toda a gama de concentrações, dependendo igualmente do analito em estudo.

De modo geral, parece importante fazer a inclusão do sal lipofílico às membranas, tendo o mesmo que ser seleccionado tendo em conta o ionóforo e o metal a detectar.

## 7.8 Conclusões

A microbalança de cristais piezoeléctricos foi estudada do ponto de vista de conceitos fundamentais e condições de operação. Sabe-se que a QCM enquanto sensor de massa apresenta vantagens como elevada sensibilidade e selectividade, mas depende fortemente da interacção entre o cristal piezoeléctrico e o analito. Em situações em que essa interacção directa não existe é possível aplicar membranas selectivas como filmes sensíveis. Verificou-se que os revestimentos para cationes baseados em matrizes poliméricas (nomeadamente PVC) às quais são adicionados um plastificante, um ionóforo e em alguns casos um sal lipofílico, permitem a construção de sensores fiáveis e com longos tempos de vida (pelo menos 1 mês sem perda de sensibilidade [9]). As figuras de mérito deste tipo de revestimento prendem-se essencialmente com a elevada sensibilidade e com a grande selectividade. Estas membranas, passíveis de serem usadas em ambientes líquidos são de preparação fácil e não implicam grandes quantidades de reagentes.

O desempenho das membranas selectivas de iões depende de diversos factores nomeadamente dos componentes e respectivas concentrações no filme e da espessura do mesmo. No final deste trabalho, e de acordo com o objectivo proposto inicialmente, foi possível concluir acerca da influência da composição da membrana polimérica na resposta de sensores de massa. Assim, concluiu-se que:

- As membranas preparadas com PVC de alto peso molecular apresentam maior sensibilidade aos metais do que as de baixo peso. Esta conclusão deste trabalho vai ter implicações práticas importantes, uma vez que irá alterar a composição das membranas usadas no grupo de investigação da UA.
- As membranas sem adição de plastificante, que apresentam temperaturas de transição vítrea acima dos 57°C, que à partida se pensava que inviabilizariam a detecção do metal, respondem ao mesmo. O seu carácter altamente não homogéneo dificulta a reprodutibilidade do processo de deposição e os filmes são de muito má qualidade, com fissuras e outros defeitos, que podem estar na origem da sensibilidade ao metal.
- As respostas obtidas pelas membranas mais rígidas, aquelas que não tinham plastificante e as preparadas com PVC de alto peso molecular, apresentam

respostas mais rápidas indicando maiores velocidades de incorporação e libertação do analito da membrana.

- O plastificante melhora as características da membrana, aumentando a sua homogeneidade e sensibilidade ao metal.
- A escolha do plastificante, depende do ionóforo e do metal que se quer determinar.
- O sal aumenta a sensibilidade, a velocidade de incorporação do metal e também tem efeito na selectividade, como também se comprova por trabalhos anteriores.
- A introdução do plastificante aumenta os tempos de resposta mas o sal corrige esse efeito.
- O ionóforo não parece provocar grandes alterações em termos de rigidez e flexibilidade da membrana, talvez por ser o componente que aparece em menor quantidade. No entanto é imprescindível porque é responsável pela sensibilidade e selectividade da membrana, não sendo no entanto o único componente a determiná-las.

## 7.9 Referências Bibliográficas

1. Gomes, M.T. (Tese de Doutoramento) – *Desenvolvimento de sensores baseados em Microbalanças de Cristais Piezoeléctricos para a determinação de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>*, Universidade de Aveiro, Aveiro, **1996**.
2. Arie Ram, *Fundamentals of Polymers Engineering*, Plenum Press, USA, **1997**.
3. [www.labpol.com.br](http://www.labpol.com.br) (consultado em **2006**)
4. [www.flexglobal.com.br](http://www.flexglobal.com.br) (consultado em **2007**)

5. [www.aniq.org.mx](http://www.aniq.org.mx) (consultado em **2007**)
6. Yang, M.; Thompson, M.; Anal. Chem., **1993**, 65, 1158-1168
7. Schaller, U. *et al*; Anal. Chem.; **1995**, 67, 3123-3132
8. Ye, Q. *et al*; Anal. Chem.; **1999**, 71, 4313-43120
9. Gomes, M.T.S.R. *et al*; Talanta, **2003**, 59, 247-252
10. Moody, G.J.; Saad, B.B.; Thomas, J.D.R, Anal. Proc.; **1989**, 26, 8
11. Tamura, H.; Kimura, K.; Shono, T.; Anal Chem., **1982**, 54, 1224
12. Yamamoto, H.; Shinkai, S.; Chem. Lett., **1994**, 1115
13. Gomes, M.T.S.R.; Oliveira, J.A.B.P.; Tavares; K.S.; Fresenius J. Anal. Chem., **2001**, 369, 616-619





## **8. CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS PARA O FUTURO**



## **8. CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS PARA O FUTURO**

Com este trabalho foi analisada a influência da composição da membrana polimérica na sensibilidade e selectividade dos sensores para metais, mostrando-se que o desempenho das membranas selectivas testadas depende de diversos factores. Com base no trabalho efectuado e de acordo com o que foi sendo descrito ao longo deste, sugerem-se os seguintes aspectos para estudos futuros:

- Preparação das membranas selectivas com o polímero de PVC de alto peso molecular.
- Adição de NPOE à membrana quando se pretende que seja selectiva a um catião divalente e adição de DOS na análise de catiões monovalentes.
- Tendo em conta que o presente trabalho surgiu à luz do projecto intitulado “Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para determinar metais em Águas Minerais utilizando uma Microbalança de Cristais Piezoeléctricos”, torna-se importante estender o estudo das membranas a outros metais para os quais já foram desenvolvidos outros sensores, nomeadamente potássio, magnésio, cobre, chumbo e alumínio (sendo os dois primeiros os mais significativos).

- Incorporação dos sensores com as membranas optimizadas na bateria de sensores que constitui a língua electrónica que está a ser testada na análise de amostras de águas minerais.

